

JP2004090438A

2004-03-25

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報	Japan Unexamined Patent Publication
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開 2004-090438(P2004-090438A)	Japan Unexamined Patent Publication 2004-090438 (P2004-090438A)
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
2004-03-25	2004-03-25

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
2004-03-25	2004-03-25

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
平版印刷原版、平版印刷版の製版方法および 平版印刷方法	PHOTOENGRAVING METHOD AND PLANOGRAPHIC PRINTING METHOD OF PLANOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL, PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE
(51)【国際特許分類第 7 版】	(51) [International Patent Classification, 7th Edition]
B41N1/14	B41N1/14
B41C1/055	B41C1/055
C08F2/16	C08F2/16
C08F4/04	C08F4/04
C08G18/38	C08G18/38
G03F7/00	G03F7/00
G03F7/004	G03F7/004
【FI】	[FI]
B41N1/14	B41N1/14
B41C1/055 501	B41C1/055 501
C08F2/16	C08F2/16
C08F4/04	C08F4/04
C08G18/38 Z	C08G18/38 Z
G03F7/00 503	G03F7/00 503
G03F7/004 514	G03F7/004 514

JP2004090438A

2004-03-25

【テーマコード(参考)】

2H025

2H084

2H096

2H114

4J011

4J015

4J034

【F ターム(参考)】

2H025AA01

2H025AA12

2H025AB03

2H025AC08

2H025AD01

2H025BC13

2H025BC32

2H025BJ03

2H025CA23

2H025CB54

2H025CC11

2H025FA10

2H084AA14

2H084AE05

2H084BB02

2H084BB04

2H084BB13

2H084CC05

2H096AA06

2H096BA05

2H096BA06

2H096CA03

2H096EA04

2H096EA23

2H114AA04

2H114AA23

[Theme Code (For Reference)]

2H025

2H084

2H096

2H114

4J011

4J015

4J034

[F Term (For Reference)]

2H025AA01

2H025AA12

2H025AB03

2H025AC08

2H025AD01

2H025BC 13

2H025BC 32

2H025BJ03

2H025CA23

2H025CB54

2H025CC11

2H025FA10

2H084AA14

2H084AE05

2H084BB02

2H084BB04

2H084BB13

2H084CC05

2H096AA06

2H096BA 05

2H096BA 06

2H096CA03

2H096EA04

2H096EA23

2H114AA04

2H114AA23

JP2004090438A

2004-03-25

2H114BA01

2H114BA 01

2H114DA21

2H114DA21

2H114DA41

2H114DA41

2H114DA74

2H114DA74

4J011HB22

4J011HB22

4J011HB28

4J011HB28

4J015AA05

4J015AA05

4J034CA04

4J034CA04

4J034CB03

4J034CB03

4J034CB07

4J034CB07

4J034CD01

4J034CD 01

4J034HA01

4J034HA01

4J034HA07

4J034HA07

4J034HB17

4J034HB17

4J034HC03

4J034HC 03

4J034HC12

4J034HC 12

4J034HC13

4J034HC 13

4J034HC17

4J034HC 17

4J034HC22

4J034HC 22

4J034HC46

4J034HC 46

4J034HC52

4J034HC 52

4J034HC61

4J034HC 61

4J034HC67

4J034HC 67

4J034HC71

4J034HC 71

4J034HC73

4J034HC 73

4J034RA07

4J034RA07

【請求項の数】

[Number of Claims]

3

3

【出願形態】

[Form of Application]

OL

OL

【全頁数】

[Number of Pages in Document]

22

22

Filing

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

JP2004090438A

2004-03-25

(21)【出願番号】

特願 2002-255220(P2002-255220)

(22)【出願日】

2002-08-30

(21) [Application Number]

Japan Patent Application 2002-255220 (P2002-255220)

(22) [Application Date]

2002-08-30

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000005201

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼210番地

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000005201

[Name]

FUJI PHOTO FILM CO. LTD. (DB 69-053-6693)

[Address]

Kanagawa Prefecture Minami Ashigara City Nakanuma
210address

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

牧野 直憲

【住所又は居所】

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

pasture **

[Address]

Shizuoka Prefecture Haibara-gun Yoshida-cho Kawashiri
4000address Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) *

Agents

(74)【代理人】

【識別番号】

100074675

【弁理士】

【氏名又は名称】

柳川 泰男

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Identification Number]

100074675

[Patent Attorney]

[Name]

Yanagawa Yasuo

Abstract

【課題】

耐刷性のある平版印刷版を、感度が高く安定な平版印刷原版を用いて、機上現像により製版する。

【解決手段】

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体とを有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版において、シェルポリマーとし

[Problems to be Solved by the Invention]

planographic printing plate which has durability , sensitivity photoengraving is done stable planographic printing original making use of, with on board development highly.

[Means to Solve the Problems]

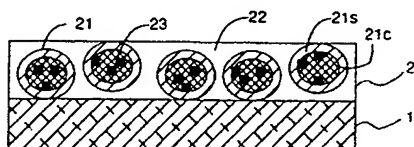
It possesses image-forming layer and hydrophilicity support which include microcapsule , it uses polymer which possesses main chain which includes azo bond in the planographic printing original which possesses shell where microcapsule

てアゾ結合を含む主鎖を有するポリマーを使用する。

また、製版工程においては、シェルポリマーを熱分解し、分解により生じたラジカルにより重合性化合物をラジカル重合させる。

【選択図】

図1



Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体とを有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版であって、該ポリマーがアゾ結合を含む主鎖を有することを特徴とする平版印刷原版。

【請求項 2】

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体とを有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版を画像状に加熱し、これにより加熱した領域のシェルのポリマーを熱分解し、分解により生じたラジカルにより重合性化合物をラジカル重合させ、加熱した領域を疎水性にする工程、そして、加熱していない領域の画像形成層を除去する工程からなる平版印刷版の製版方法。

【請求項 3】

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体とを有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版を画像状に加熱し、これにより加熱した領域のシェルのポリマーを熱分解し、分解により生じたラジカルにより重合性化合物

consists of polymer and core which consists of polymerizable compound, as shell polymer.

In addition, shell polymer thermal decomposition is done regarding photoengraving step, the polymerizable compound radical polymerization is done with radical which it occurs due to disassembly.

[Selected Drawing]

Figure 1

[Claim(s)]

[Claim 1]

It possesses image-forming layer and hydrophilicity support including microcapsule, with the planographic printing original which possesses shell where microcapsule consists of polymer and core which consists of polymerizable compound, planographic printing original, which designates that it possesses main chain to which said polymer includes azo bond as feature

[Claim 2]

step, which designates region where it possesses image-forming layer and hydrophilicity support which include microcapsule, it heats planographic printing original which possesses shell where microcapsule consists of polymer and core which consists of polymerizable compound to image, thermal decomposition does polymer of the shell of region which is heated because of this, radical polymerization doing polymerizable compound with radical which it occurs due to disassembly, it heats as hydrophobicity and, photoengraving method, of planographic printing plate which consists of step which removes the image-forming layer of region which it has not heated

[Claim 3]

To possess image-forming layer and hydrophilicity support which include microcapsule, to heat planographic printing original which possesses shell where microcapsule consists of the polymer and core which consists of polymerizable compound to image, the thermal decomposition to do polymer of shell of region which is heated because of this,

をラジカル重合させ、加熱した領域を疎水性にする工程、平版印刷原版を印刷機に装着した状態で印刷機を稼働させ、湿し水、油性インク、または擦りにより加熱していない領域の画像形成層を除去し、これにより平版印刷版を製版する工程、さらに湿し水と油性インクとを供給し、製版された平版印刷版で印刷する工程からなる平版印刷方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、平版印刷原版に関する。

特に本発明は、デジタル信号に基づいたレーザー光の走査露光によって画像を記録できる平版印刷原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とから成る。

従来の平版印刷版は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けたPS版に、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより製版することが普通であった。

近年では、コンピュータが画像をデジタル情報として電子的に処理し、蓄積して、出力する。

従って、デジタル画像情報に応じた画像形成処理は、レーザー光の様な指向性の高い活性放射線を用いる走査露光により、リスフィルムを介することなく、平版印刷版用原版に対して直接画像形成を行うことが望ましい。

このようにデジタル画像情報からリスフィルムを介せずに印刷版を製版する技術は、コンピュータ・トゥ・プレート(CTP)と呼ばれている。

【0003】

CTPシステムに用いる平版印刷原版は、露光後、現像処理することなしに、そのまま印刷機に装着して、印刷できることが望ましい。

radical polymerization doing polymerizable compound with radical which it occurs due to disassembly. Working printing press with state which mounts step. planographic printing original which designates region which it heats as hydrophobicity in printing press, the planographic printing method, which consists of step which with planographic printing plate where it removes image-forming layer of region which it has not heated with wetting water, solvent based ink, or rubbing step. which photoengraving does planographic printing plate because of this furthermore supplies wetting water and solvent based ink. photoengraving is done is printed

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention]

this invention regards planographic printing original.

Especially this invention regards planographic printing original which can record image with scanning light exposure of laser light which is based on digital signal.

[0002]

[Prior Art]

Generally, planographic printing plate consists of image part of lipophilic which receives ink with printing process and hydrophilic nonimage part which receives the wetting water.

It was normal mask exposure after doing, nonimage part by dissolution and removal doing with developer as for conventional planographic printing plate, through resist film to PS plate which provides photosensitive resin layer of lipophilic on hydrophilicity support, photoengraving to do.

Recently, computer it treats in electronic with image as the digital information, compilation does, outputs.

Therefore, as for image formation treatment which responds to digital image information, it is desirable directly to do image formation, without minding resist film with scanning light exposure which uses active radiation where directivity like laser beam is high, vis-a-vis original for planographic printing plate.

this way without passing by resist film from digital image information, photoengraving is done technology which computer * [tu] * plate (CTP) with is called printing plate.

[0003]

As for planographic printing original which is used for CTP system, after exposing, mounting that way in printing press without development doing, it is desirable to be able to print.

現像処理をなくす方法の一つに、露光済みの印刷版用原版を印刷機のシリンダーに装着し、シリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、印刷版用原版の非画像部を除去する機上現像と呼ばれる方法がある。

すなわち、印刷版用原版を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で処理が完了する方式である。

このような機上現像に適した平版印刷版用原版は、湿し水やインキ溶剤に可溶な感光層を有し、しかも、明室に置かれた印刷機上で現像されるのに適した明室取り扱い性を有することが必要とされる。

【0004】

特許第2938397号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷原版が記載されている。

同公報の記載によると、製版において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体微粒子を熱により合体(融着)させて画像形成した後、印刷機の版胴上に版を取り付け、湿し水及び／またはインキを供給することにより機上現像できる。

この平版印刷版用原版は感光域が赤外領域であることにより、明室での取り扱い性も有している。

特開平9-127683号公報およびWO99/10186号明細書にも、熱可塑性微粒子を含み、機上現像が可能な印刷原版が開示されている。

また、特開2001-277740号、同2002-29162号および同2002-137562号の各公報には、熱可塑性微粒子に代えて、熱反応性化合物を内包するマイクロカプセルを含む平版印刷原版が開示されている。

マイクロカプセルのシェルには、熱分解性のポリマーを使用する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

熱可塑性微粒子を含む平版印刷原版では、微粒子が融着して形成される被膜の強度が不充分であるため、耐刷性が低いとの問題がある。

You lose development and in one of method, mount original for exposed printing plate in cylinder of printing press, cylinder while turning, by the fact that it supplies wetting water and ink, there is a method which is called on board development which removes nonimage part of the original for printing plate.

original for namely, printing plate after exposing, is mounted that way in the printing press, it is a system which treatment completes in conventional printing process.

Although original for planographic printing plate which is suited for on board development a this way has soluble photosensitive layer in wetting water, and ink solvent furthermore, is developed on printing press which is placed in lighted room is needed that it possesses lighted room handling property which is suited.

[0004]

planographic printing original which provides photosensitive layer which disperses thermoplasticity hydrophobic polymer fine particle in the hydrophilic binder polymer on hydrophilicity support is stated in Patent No. 2938397 disclosure.

In photoengraving, infrared light laser exposure doing engaged body (melt adhesion) with statement of same disclosure thermoplasticity hydrophobic polymer fine particle with heat, image formation after doing, you install edition on plate cylinder of printing press, you can develop on board by supplying the wetting water and/or ink.

original for this planographic printing plate has had also handling property with lighted room due to fact that photosensitive region is infrared region.

Including thermoplasticity fine particle, printing master whose on board development is possible is disclosed even in Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-127683 disclosure and WO 99/10186 specification.

In addition, Japan Unexamined Patent Publication 2001-277740 number, same 2002 - of 29162 and same, replacing to thermoplasticity fine particle, encapsulation is done planographic printing original which includes the microcapsule which has been disclosed thermal reactivity compound in each disclosure 2002 - 137562.

polymer of thermal degradability is used to shell of microcapsule.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

With planographic printing original which includes thermoplasticity fine particle, fine particle doing, melt adhesion because strength of coating which is formed is

分であるため、耐刷性が低いとの問題がある。

また、平版印刷原版を保存する場合、保存条件によって感度変動しやすい。

さらに、印刷機上での非画像部の除去が不十分で、地汚れが起こりやすいとの問題もある。

熱可塑性微粒子に代えて、熱反応性化合物を内包するマイクロカプセルを用いることで、以上の問題は軽減されるが、充分には解決されていない。

本発明の目的は、耐刷性のある平版印刷版を、感度が高く安定な平版印刷原版を用いて、機上現像により製版することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(1)の平版印刷原版、下記(2)の平版印刷版の製版方法、および下記(3)の平版印刷方法を提供する。

(1)

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体とを有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版であって、該ポリマーがアゾ結合を含む主鎖を有することを特徴とする平版印刷原版。

【0007】

(11)

ポリマーが、ポリウレタン、ポリウレアまたはそれらのコポリマーである(1)に記載の平版印刷原版。

(12)

ポリウレタン、ポリウレアまたはそれらのコポリマーが、ポリオールと多価イソシアナートとの反応生成物であって、ポリオールがアゾ結合を含む(11)に記載の平版印刷原版。

(13)

アゾ結合を含むポリオールが、下記式(I)で定義されるジオールである(12)に記載の平版印刷原版：

【0008】

unsatisfactory, when the durability is low, there is a problem.

In addition, when planographic printing original is retained, sensitivity is easy to do the variation with storage condition.

Furthermore, removal of nonimage part on printing press being unsatisfactory, when soiling is easy to happen, there is also a problem.

Replacing to thermoplasticity fine particle, encapsulation is done by fact that microcapsule which is used, problem above is lightened thermal reactivity compound, but it is not solved to satisfactory.

As for objective of this invention, planographic printing plate which has durability, the sensitivity is photoengraving to do stable planographic printing original making use of, with on board development highly.

[0006]

[Means to Solve the Problems]

As for this invention, photoengraving method of planographic printing plate of planographic printing original, below-mentioned (2) of below-mentioned (1). And planographic printing method of below-mentioned (3) is offered.

(1)

It possesses image-forming layer and hydrophilicity support including microcapsule, with the planographic printing original which possesses shell where microcapsule consists of polymer and core which consists of polymerizable compound, planographic printing original, which designates that it possesses main chain to which said polymer includes azo bond as feature.

[0007]

(11)

polymer, polyurethane, polyurea or planographic printing original, which is stated in (1) which is those copolymer

(12)

polyurethane, polyurea or those copolymer, with reaction product of polyol and polyvalent isocyanate, planographic printing original, which is stated in (11) to which polyol includes the azo bond

(13)

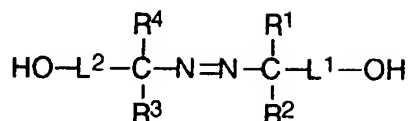
polyol which includes azo bond, planographic printing original: which is stated in the (12) which is a diol which is defined with below-mentioned Formula (I)

[0008]

【化 1】

[Chemical Formula 1]

(I)



【0009】

[式中、L¹ およびL² は、それぞれ独立に、単結合または二価の連結基であり；そして、R¹、R²、R³ およびR⁴ は、それぞれ独立に、シアノまたはアルキル基である]。

(14)

多価イソシアナートが、ジイソシアナートである(12)に記載の平版印刷原版。

(15)

ジイソシアナートが、キシリレンジイソシアナートである(14)に記載の平版印刷原版。

(16)

重合性化合物がエチレン性不飽和基を重合性官能基として有する(1)に記載の平版印刷原版。

(17)

重合性化合物が、複数のエチレン性不飽和基を有する(16)に記載の平版印刷原版。

(18)

画像形成層または任意に設けられる層が、光熱変換剤を含む(1)に記載の平版印刷原版。

【0010】

(2)

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体とを有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版を画像状に加熱し、これにより加熱した領域のシェルのポリマーを熱分解し、分解により生じたラジカルにより重合性化合物をラジカル重合させ、加熱した領域を疎水性にする工程、そして、加熱していない領域の画像

[0009]

[In Formula, as for L¹ and L², in respective independence, with connecting group of single bond or divalent ; and, R¹ and R², as for R³ and R⁴, in respective independence, being a cyano or a alkyl group, it is].

(14)

polyvalent isocyanate, planographic printing original, which is stated in (12) which is a diisocyanate

(15)

diisocyanate, planographic printing original, which is stated in (14) which is a xylylene diisocyanate

(16)

planographic printing original, which is stated in (1) where polymerizable compound has ethylenically unsaturated group as polymerizable functional group

(17)

polymerizable compound, planographic printing original, which is stated in (16) which possesses the ethylenically unsaturated group of plural

(18)

Layer which is provided in image-forming layer or option, planographic printing original, which is stated in (1) which includes photothermal conversion agent

[0010]

(2)

step, which designates region where it possesses image-forming layer and hydrophilicity support which include microcapsule, it heats planographic printing original which possesses shell where microcapsule consists of polymer and core which consists of polymerizable compound to image, thermal decomposition does polymer of the shell of region which is heated because of this, radical polymerization doing polymerizable compound with radical which it occurs due to

形成層を除去する工程からなる平版印刷版の製版方法。

【0011】

(21)

ポリマーがアゾ結合を含む主鎖を有する(2)に記載の平版印刷版の製版方法。

(22)

ポリマーが、ポリウレタン、ポリウレアまたはそれらのコポリマーである(21)に記載の平版印刷版の製版方法。

(23)

ポリウレタン、ポリウレアまたはそれらのコポリマーが、ポリオールと多価イソシアナートとの反応生成物であって、ポリオールがアゾ結合を含む(22)に記載の平版印刷版の製版方法。

(24)

アゾ結合を含むポリオールが、前記式(I)で定義されるジオールである(23)に記載の平版印刷版の製版方法。

(25)

多価イソシアナートが、ジイソシアナートである(23)に記載の平版印刷版の製版方法。

(26)

ジイソシアナートが、キシリレンジイソシアナートである(25)に記載の平版印刷版の製版方法。

(27)

重合性化合物がエチレン性不飽和基を重合性官能基として有する(2)に記載の平版印刷版の製版方法。

(28)

重合性化合物が、複数のエチレン性不飽和基を有する(27)に記載の平版印刷版の製版方法。

(29)

画像形成層または平版印刷原版に任意に設けられる層が光熱変換剤を含み、レーザー光で走査することにより平版印刷原版を画像状に加熱

disassembly, it heats as hydrophobicity and, photoengraving method . of planographic printing plate which consists of step which removes the image-forming layer of region which it has not heated

[0011]

(21)

photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (2) which possesses the main chain to which polymer includes azo bond

(22)

polymer , polyurethane , polyurea or photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in the(21) which is those copolymer

(23)

polyurethane , polyurea or those copolymer , with reaction product of polyol and polyvalent isocyanate .photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (22) to which polyol includes azo bond

(24)

polyol which includes azo bond , photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (23) which is a diol which is defined with theaforementioned Formula (1)

(25)

polyvalent isocyanate , photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (23) which is a diisocyanate

(26)

diisocyanate , photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (25) which is a xylylene diisocyanate

(27)

photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (2) where polymerizable compound has ethylenically unsaturated group as polymerizable functional group

(28)

polymerizable compound , photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (27) which possesses ethylenically unsaturated group of plural

(29)

Layer which in image-forming layer or planographic printing original is provided in option including photothermal conversion agent , photoengraving method . of planographic

する(2)に記載の平版印刷版の製版方法。

【0012】

(3)

マイクロカプセルを含む画像形成層と親水性支持体を有し、マイクロカプセルがポリマーからなるシェルと重合性化合物からなるコアとを有する平版印刷原版を画像状に加熱し、これにより加熱した領域のシェルのポリマーを熱分解し、分解により生じたラジカルにより重合性化合物をラジカル重合させ、加熱した領域を疎水性にする工程、平版印刷原版を印刷機に装着した状態で印刷機を稼働させ、湿し水、油性インク、または擦りにより加熱していない領域の画像形成層を除去し、これにより平版印刷版を製版する工程、さらに湿し水と油性インクとを供給し、製版された平版印刷版で印刷する工程からなる平版印刷方法。

【0013】

(31)

ポリマーがアゾ結合を含む主鎖を有する(3)に記載の平版印刷方法。

(32)

ポリマーが、ポリウレタン、ポリウレアまたはそれらのコポリマーである(31)に記載の平版印刷方法。

(33)

ポリウレタン、ポリウレアまたはそれらのコポリマーが、ポリオールと多価イソシアナートとの反応生成物であって、ポリオールがアゾ結合を含む(32)に記載の平版印刷方法。

(34)

アゾ結合を含むポリオールが、前記式(I)で定義されるジオールである(33)に記載の平版印刷版の製版方法。

(35)

多価イソシアナートが、ジイソシアナートである(33)に記載の平版印刷方法。

(36)

ジイソシアナートが、キシリレンジイソシアナート

printing plate which is stated in (2) which heats planographic printing original to image by scan doing with laser light

【0012】

(3)

To possess image-forming layer and hydrophilicity support which include microcapsule , to heat planographic printing original which possesses shell where microcapsule consists of the polymer and core which consists of polymerizable compound to image , the thermal decomposition to do polymer of shell of region which is heated because of this, radical polymerization doing polymerizable compound with radical which it occurs due to disassembly, Working printing press with state which mounts step. planographic printing original which designates region which it heats as hydrophobicity in printing press , the planographic printing method , which consists of step which with planographic printing plate where it removes image-forming layer of region which it has not heated with wetting water , solvent based ink , or rubbing step. which photoengraving does planographic printing plate because of this furthermore supplies wetting water and solvent based ink , photoengraving is done is printed.

【0013】

(31)

planographic printing method . which is stated in (3) which possesses main chain to which polymer includes azo bond

(32)

polymer , polyurethane , polyurea or planographic printing method . which is stated in (31) which is those copolymer

(33)

polyurethane , polyurea or those copolymer , with reaction product of polyol and polyvalent isocyanate , planographic printing method . which is stated in (32) to which polyol includes the azo bond

(34)

polyol which includes azo bond , photoengraving method . of planographic printing plate which is stated in (33) which is a diol which is defined with the aforementioned Formula (1)

(35)

polyvalent isocyanate , planographic printing method . which is stated in (33) which is a diisocyanate

(36)

diisocyanate , planographic printing method . which is stated

である(35)に記載の平版印刷方法。

(37)

重合性化合物がエチレン性不飽和基を重合性官能基として有する(3)に記載の平版印刷方法。

(38)

重合性化合物が、複数のエチレン性不飽和基を有する(37)に記載の平版印刷方法。

(39)

画像形成層または平版印刷原版に任意に設けられる層が光熱変換剤を含み、レーザー光で走査することにより平版印刷原版を画像状に加熱する(3)に記載の平版印刷方法。

【0014】

【発明の効果】

本発明に従う平版印刷原版は、マイクロカプセルのシェルポリマーがアゾ結合を含む主鎖を有する。

平版印刷原版を加熱すると、アゾ結合においてポリマーが分解し、マイクロカプセルのシェルが破壊される。

マイクロカプセルを用いる平版印刷原版では、加熱した領域のマイクロカプセルのシェルが熱分解すると共に、加熱した領域の重合性化合物が重合して画像が形成される。

本発明者の研究によれば、従来の技術では、シェルポリマーが容易に分解しないため、シェルの分解に高エネルギーが必要であって、平版印刷原版の感度が低かった。

本発明では、アゾ結合をシェルポリマーに導入することにより、低いエネルギーであっても、シェルポリマーが容易に分解される。

従って、本発明に従う平版印刷原版は、感度が高いとの効果を有する。

【0015】

また、本発明者の研究の結果、シェルポリマーの分解により生じたラジカルは、コアの重合性化合物の重合開始剤として機能できることが判明した。

上記のように、マイクロカプセルを含む平版印刷原版を製版する際には、シェルポリマーの熱

in (35) which is a xylylene diisocyanate

(37)

planographic printing method . which is stated in (3) where polymerizable compound has ethylenically unsaturated group as polymerizable functional group

(38)

polymerizable compound , planographic printing method . which is stated in (37) which possesses the ethylenically unsaturated group of plural

(39)

Layer which in image-forming layer or planographic printing original is provided in option including photothermal conversion agent . planographic printing method . which is stated in (3) which heats planographic printing original to image by scan doing with laser light

【0014】

[Effects of the Invention]

planographic printing original which you follow this invention has main chain to which shell polymer of microcapsule includes azo bond .

When planographic printing original is heated, polymer disassembles in azo bond , the shell of microcapsule is destroyed.

With planographic printing original which uses microcapsule , as shell of microcapsule of the region which is heated does thermal decomposition , polymerizable compound of region which is heated polymerizing, image is formed.

According to research of this inventor , with Prior Art , because the shell polymer does not disassemble easily, high energy being necessary indisassembly of shell , sensitivity of planographic printing master plate was low.

With this invention , shell polymer is disassembled easily even with low energy by introducing azo bond into shell polymer .

Therefore, as for planographic printing original which you follow this invention , when sensitivity is high, it possesses effect.

【0015】

In addition, as for radical which it occurs result of research of this inventor , due to shell polymer decomposition , being able to function as polymerization initiator of polymerizable compound of core was ascertained.

As description above, when photoengraving doing planographic printing original which includes microcapsule ,

分解反応と、重合性化合物の重合反応との二つの反応が必要である。

そのため、製版工程において二つの反応の関係を制御することが難しくなる場合もある。

シェルポリマーの熱分解により生じたラジカルで重合性化合物を熱重合させれば、二つの反応を同時、容易かつ適切に制御することができる。

また、一般に不安定な化合物である低分子の重合開始剤を使用する必要がないため、平版印刷原版の安定性も向上する。

以上の結果、本発明に従うと、耐刷性のある平版印刷版を、感度が高く安定な平版印刷版を用いて、機上現像により製版することができる。

【0016】

【発明の実施の形態】

[平版印刷原版の基本構成]

図1は、平版印刷原版の代表的な構成を示す断面模式図である。

図1に示すように、平版印刷原版は、親水性支持体(1)および画像形成層(2)を有する。

画像形成層(2)は、マイクロカプセル(21)を含む。

図1に示す平版印刷原版では、マイクロカプセル(21)が親水性バインダー(22)中に分散している。

マイクロカプセル(21)は、コア(21c)とシェル(21s)とからなる。

マイクロカプセル(21)のコア/シェル構造において、コア(21c)は重合性化合物からなり、シェル(21s)はポリマーからなる。

図1に示す平版印刷原版では、コア(21c)は、さらに光熱変換剤(23)を含む。

【0017】

[マイクロカプセルのシェル]

本発明の平版印刷原版では、マイクロカプセルのシェルポリマーが、アゾ基(-N=N-)を含む主鎖を有する。

アゾ基に結合する二つの炭素原子は、いずれも三級炭素原子である(アゾ基の窒素原子以外に

reaction of two of thermal decomposition reaction of shell polymer and the polymerization reaction of polymerizable compound is necessary.

Because of that, when it becomes difficult to control relationship of reaction of two in photoengraving step it is.

If polymerizable compound thermal polymerization is done with radical which it occurs due to thermal decomposition of shell polymer, reaction of two can be controlled simultaneously, easily and appropriately.

In addition, because it is not necessary to use polymerization initiator of low molecular weight which is a unstable compound generally, also stability of planographic printing original improves.

When result above, you follow this invention, planographic printing plate which has the durability, sensitivity photoengraving is possible stable planographic printing original making use of, without board development highly.

[0016]

[Embodiment of the Invention]

[basic constitution of planographic printing original]

Figure 1 is cross section schematic diagram which shows representative constitution of planographic printing original.

As shown in Figure 1, planographic printing original hydrophilicity support (1) and has image-forming layer (2).

image-forming layer (2) includes microcapsule (21).

With planographic printing original which is shown in Figure 1, microcapsule (21) is dispersed in hydrophilic binder (22).

microcapsule (21) core (21 C) with consists of shell (21 S).

In core /shell structure of microcapsule (21), core (21 C) consists of polymerizable compound, the shell (21 S) consists of polymer.

With planographic printing original which is shown in Figure 1, as for core (21 C), furthermore photothermal conversion agent (23) is included.

[0017]

[shell of microcapsule]

With planographic printing original of this invention, shell polymer of microcapsule, has main chain which includes azo group (-N=N-).

As for carbon atom of two which is connected to azo group, (Other than nitrogen atom of azo group, connecting with

は、他の炭素原子3個と結合している)ことが好ましい。

シェルポリマーは、付加重合型のポリマーよりも縮合重合型のポリマーの方が好ましく、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステルまたはポリアミド、あるいはそれらのコポリマーまたは混合物が好ましく、ポリウレタンまたはポリウレア、あるいはそれらのコポリマーまたは混合物がさらに好ましい。

ポリウレタンはウレタン結合($-NH-CO-O-$)を主鎖に含むポリマーであり、ポリウレアはウレア結合($-NH-CO-NH-$)を主鎖に含むポリマーであり、ポリエステルはエステル結合($-CO-O-$)を主鎖に含むポリマーであり、ポリアミドはアミド結合($-CO-NH-$)を主鎖に含むポリマーであり、コポリマーは二種類以上の結合を主鎖に含むポリマーである。

【0018】

ポリウレタン、ポリウレアおよびそれらのコポリマーは、ポリオールと多価イソシアナートとの反応により合成することができる。

また、多価イソシアナートの加水分解により生成した多価アミンと、多価イソシアナートとの縮合反応により合成することもできる。

マイクロカプセルのシェルポリマーとしての合成反応においては、まず、 n 価のポリオール1モルに対して、多価イソシアナート n モルを反応させた付加物(adduct)を中間体として合成し、次に付加物を反応させてシェルポリマーを合成することが好ましい。

なお、実際の反応においては、 n 価のポリオール1モルに対して、過剰量の(n モルより多くの)多価イソシアナートを反応系に加える場合が多い。

本発明において、アゾ基($-N=N-$)は、多価イソシアナートよりもポリオールに導入することが好ましい。

アゾ結合を含むポリオールは、下記式(I)で定義されるジオールであることが好ましい。

【0019】

【化2】

other carbon atom 3 . it is thing which in each case is a tertiary carbon atom is desirable.

As for shell polymer . polymer of condensation polymerization type is more desirable in comparison with polymer of addition polymerization type . polyurethane , polyurea . polyester or polyamide . or those copolymer or blend are desirable, polyurethane or polyurea , or those copolymer or blend furthermore are desirable.

As for polyurethane with polymer which includes urethane bond ($-NH-CO-O-$) in the main chain . as for polyurea with polymer which includes urea bond ($-NH-CO-NH-$) in main chain . as for polyester with polymer which includes ester bond ($-CO-O-$) in main chain . as for polyamide with polymer which includes amide bond ($-CO-NH-$) in main chain , copolymer is polymer which includes connection of two kinds or more in main chain .

【0018】

It can synthesize polyurethane , polyurea and those copolymer , with reaction with polyol and polyvalent isocyanate .

In addition, it is possible also to synthesize with condensation reaction of the polyvalent amine and polyvalent isocyanate which are formed with hydrolysis of polyvalent isocyanate .

First, vis-a-vis polyol 1mole of n -valence regarding synthetic reaction as the shell polymer of microcapsule , polyvalent isocyanate n mole it synthesizes adduct (ADDUCT) which reacts, next adduct reacts as intermediate and it is desirable to synthesize shell polymer .

Furthermore, when (n mole compared to many) polyvalent isocyanate of excess quantity is added to reaction system vis-a-vis polyol 1mole of n -valence regarding actual reaction , is many.

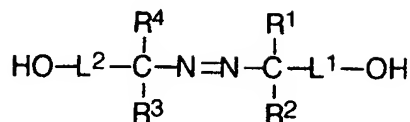
Regarding to this invention, as for azo group ($-N=N-$), it is desirable to introduce into polyol in comparison with polyvalent isocyanate .

As for polyol which includes azo bond , it is desirable to be a diol which is defined with below-mentioned Formula (I) .

【0019】

【Chemical Formula 2】

(I)



【0020】

式(I)

において、L¹ およびL² は、それぞれ独立に、単結合または二価の連結基である。

二価の連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、-O-、-S-、-CO-、-SO-、-SO(2)-、-NH-、-NR-(Rは、アルキル基または置換アルキル基)およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれることが好ましく、アルキレン基、-O-、-CO--NH-およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれることがさらに好ましい。

上記アルキレン基およびアルキル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルキレン基およびアルキル基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることがさらに好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

置換アルキレン基および置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、オキソ(=O)、チオ(=S)、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

アリーレン基はフェニレンであることが好ましく、アリール基はフェニルであることが好ましい。

置換アリーレン基および置換アリール基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

【0021】

式(I)

において、R¹、R²、R³ およびR⁴ は、それぞれ独立に、シアノまたはアルキル基である。

[0020]

Formula (I)

Putting, L¹ and L², in respective independence, are the connecting group of single bond or divalent.

As for connecting group of divalent, alkylene group, substituted alkylene group, arylene group, substitution arylene group, -O-, -S-, -CO- and -SO-, -SO(2)-, -NH- and -NR- (As for R, alkyl group or substituted alkyl group) and to be desirable to be chosen than group which consists of those combinations alkylene group, -O-. Furthermore it is desirable to be chosen than group which consists of -CO--NH- and those combinations.

Above-mentioned alkylene group and alkyl group have been allowed to have possessed ring structure or branched structure.

As for number of carbon atoms of alkylene group and alkyl group, it is desirable to be 1 to 20, it is more desirable to be 1 to 15, furthermore it is desirable to be 1 to 10, furthermore and it is desirable to be 1 to 8, it is most desirable to be 1 to 6.

halogen atom, oxo (=O), thio (=S), aryl group, substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent of substituted alkylene group and substituted alkyl group.

As for arylene group it is desirable to be a phenylene, as for aryl group it is desirable to be a phenyl.

halogen atom, alkyl group, substituted alkyl group, aryl group, substituted aryl group and alkoxy group are included in substitution arylene group and the example of substituent of substituted aryl group.

[0021]

Formula (I)

Putting, R¹, R², R³ and R⁴, in respective independence, are cyano or alkyl group.

アルキル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルキル基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

以下にアゾ結合を含むジオールの例を示す。

【0022】

【化 3】

alkyl group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

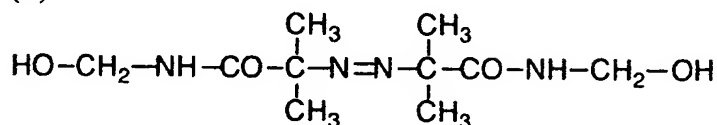
As for number of carbon atoms of alkyl group , it is desirable to be 1 to 20 , it is more desirable to be 1 to 15. furthermore it is desirable to be 1 to 10 . furthermore and it is desirable to be 1 to 8 , it is most desirable to be 1 to 6 .

Example of diol which includes azo bond below is shown.

【0022】

[Chemical Formula 3]

(1)



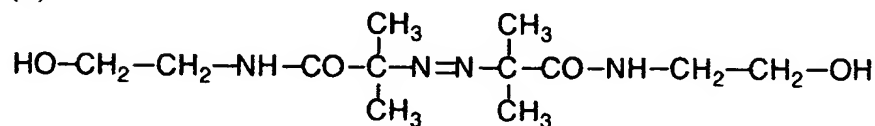
【0023】

【化 4】

【0023】

[Chemical Formula 4]

(2)



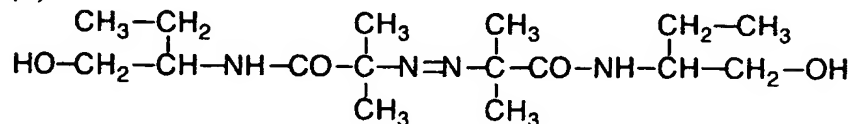
【0024】

【化 5】

【0024】

[Chemical Formula 5]

(3)

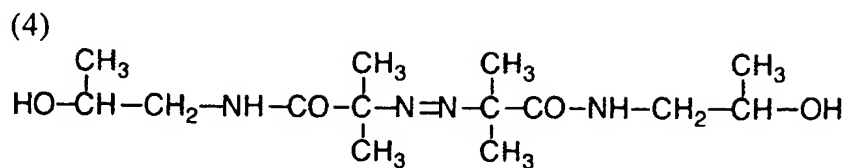


【0025】

[0025]

【化 6】

[Chemical Formula 6]

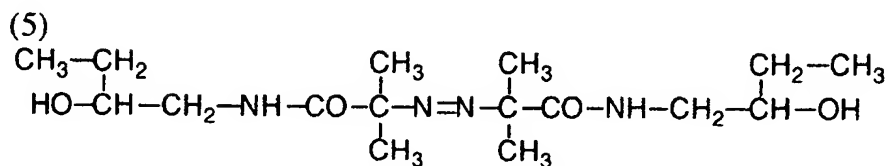


【0026】

[0026]

【化 7】

[Chemical Formula 7]

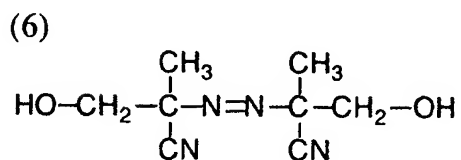


【0027】

[0027]

【化 8】

[Chemical Formula 8]



【0028】

アゾ結合を含むジオールを二種類以上併用してもよい。

多価イソシアナートは、下記式(II)で定義されるジイソシアナートであることが好ましい。

(II)

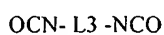


[0028]

two kinds or more it is possible to jointly use diol which includes the azo bond .

As for polyvalent isocyanate , it is desirable to be a diisocyanate which is defined with below-mentioned Formula (II).

(II)



式(III)

において、L3 は、二価の連結基である。

L3 は、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の基であることが好ましい。

アルキレン基とアリーレン基との組み合わせからなる二価の連結基が特に好ましい。

アルキレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

置換アルキレン基および置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、オキソ(=O)、チオ(=S)、アリーール基、置換アリーール基およびアルコキシ基が含まれる。

アリーレン基は、フェニレンであることが好ましく、p-フェニレンであることが最も好ましい。

置換アリーレン基および置換アリーール基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリーール基、置換アリーール基およびアルコキシ基が含まれる。

【0029】

ジイソシアナートの例には、キシリレンジイソシアナート(例、m-キシリレンジイソシアナート、p-キシリレンジイソシアナート)、4-クロロ-m-キシリレンジイソシアナート、2-メチル-m-キシリレンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート(例、m-フェニレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート)、トリレンジイソシアナート(例、2, 6-トリレンジイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート)、ナフタレンジイソシアナート(例、ナフタレン-1, 4-ジイソシアナート)、イソホロレンジイソシアナート、アルキレンジイソシアナート(例、トリメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、プロピレン-1, 2-ジイソシアナート、ブチレン-1, 2-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1, 2-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1, 3-ジイソシアナート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン-1, 4-ジイソシアナート、1, 4-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン)、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、3, 3'-ジメトキシビ

Formula (II)

Putting, L3 is connecting group of divalent .

As for L3, it is desirable from alkylene group , substituted alkylene group , arylene group , substitution arylene group and group which consists of those combinations to be a bivalent group which is chosen.

connecting group of divalent which consists of combination with the alkylene group and arylene group especially is desirable.

alkylene group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

As for number of carbon atoms of alkylene group , it is desirable to be 1 to 20 , it is more desirable to be 1 to 15 , furthermore it is desirable to be 1 to 10 , it is most desirable to be 1 to 8 .

halogen atom , oxo (=O), thio (=S), aryl group , substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent of substituted alkylene group and substituted alkyl group .

As for arylene group , it is desirable to be a phenylene , it is most desirable to be a p-phenylene .

halogen atom , alkyl group , substituted alkyl group , aryl group , substituted aryl group and alkoxy group are included in substitution arylene group and the example of substituent of substituted aryl group .

【0029】

xylylene diisocyanate (Example and M-xylylene diisocyanate , P-xylylene diisocyanate), 4-chloro-M-xylylene diisocyanate , 2-methyl-M-xylylene diisocyanate , phenylene diisocyanate (Example and M-phenylene isocyanate , P-phenylene diisocyanate), toluene diisocyanate (Example, 2 and 6-toluene diisocyanate , 2,4-toluene diisocyanate), naphthalene diisocyanate (Example and naphthalene - 1,4-di isocyanate), isophorone diisocyanate , alkylene diisocyanate (Example and trimethylene diisocyanate , hexamethylene diisocyanate , propylene - 1,2-di isocyanate , butylene - 1,2-di isocyanate , cyclohexylene - 1,2-di isocyanate , cyclohexylene - 1,3-di isocyanate , cyclohexylene - 1,4-di isocyanate , dicyclohexyl methane - 1,4-di isocyanate , 1,4-bis (isocyanate methyl) cyclohexane , 1,3-bis (isocyanate methyl) cyclohexane), diphenylmethane - 4,4'-di isocyanate , 3,3'-di methoxy biphenyl diisocyanate , 3,3'-di methyl diphenylmethane - 4,4'-di isocyanate , 4,4'-di isocyanate , 4,4'-di phenyl propane diisocyanate , 4,4'-di phenyl hexafluoropropane diisocyanate and lysine diisocyanate are included in example of diisocyanate .

フェニルジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルプロパンジイソシアナート、4, 4'-ジフェニルヘキサフルオロプロパンジイソシアナートおよびジンジイソシアナートが含まれる。

[0030]

キシリレンジイソシアナートおよびトルイレンジイソシアナートが好ましく、キシリレンジイソシアナートがさらに好ましく、m-キシリレンジイソシアナートが特に好ましい。

二種類以上のジイソシアナートを併用してもよい。

[0031]

前述したように、アゾ結合を含むポリオールと多価イソシアナートとを反応させた付加物(adduct)を中間体(またはプレポリマー)として合成し、次に付加物を反応させてシェルポリマーを合成することが好ましい。

付加物の合成反応におけるポリオール／多価イソシアナートの質量比は、1／100乃至80／100であることが好ましく、5／100乃至50／100であることがさらに好ましい。

アゾ結合を含むポリオールと多価イソシアナートとは、有機溶媒中で加熱することにより反応させることができる。

触媒を使用しない場合、加熱温度は50乃至100°Cが好ましい。

触媒を使用する場合は、比較的低い温度(40乃至70°C)でも反応が進行する。

触媒の例には、オクチル酸第1錫およびジブチル錫ジアセテートが含まれる。

有機溶媒は、活性水素を含まない液体である(すなわち、アルコール、フェノールやアミンではない)ことが好ましい。

有機溶媒の例には、エステル(例、酢酸エチル)、ハロゲン化炭化水素(例、クロロホルム)、エーテル(例、テトラヒドロフラン)、ケトン(例、アセトン)、ニトリル(例、アセトニトリル)および炭化水素(例、トルエン)が含まれる。

アゾ結合を含むポリオールと多価イソシアナートとの付加物を二種類以上併用してもよい。

[0032]

アゾ結合を含むポリオールと多価イソシアナートとの付加物に加えて、他のポリオールと多価イ

[0030]

xylylene diisocyanate and toluene diisocyanate are desirable, xylylene diisocyanate furthermore is desirable, M-xylylene diisocyanate especially is desirable.

It is possible to jointly use diisocyanate of two kinds or more .

[0031]

As mentioned earlier, polyol and polyvalent isocyanate which include azo bond it synthesizes adduct (ADDUCT) which reacts next adduct reacts the intermediate (Or prepolymer) as, and it is desirable to synthesize shell polymer .

As for mass ratio of polyol /polyvalent isocyanate in synthetic reaction of adduct , it is desirable to be 1/100 to 80/100, furthermore it is desirable to be 5/100 to 50/100.

polyol and polyvalent isocyanate which include azo bond , it can react by heating in organic solvent .

When catalyst is not used, heating temperature 50 to 100* is desirable.

Case catalyst is used, reaction advances even with relatively low temperature (40 to 70*).

tin (I) octanoate and dibutyl tin diacetate are included in example of the catalyst .

As for organic solvent , (It is not a namely, alcohol , phenol and a amine .) thing which is a liquid which does not include active hydrogen is desirable.

ester (Example and ethylacetate), halogenated hydrocarbon (Example and chloroform), ether (Example and tetrahydrofuran), ketone (Example and acetone), nitrile (Example and acetonitrile)and hydrocarbon (Example and toluene) is included in example of organic solvent .

two kinds or more it is possible to jointly use adduct of polyol and the polyvalent isocyanate which include azo bond .

[0032]

adduct of other polyol and polyvalent isocyanate or it is possible to jointly use other polyfunctional isocyanate adduct

ソシアナートとの付加物あるいは他の多価イソシアナートを併用してもよい。

ただし、シェルポリマーを合成する材料全体に対するアゾ結合を含むポリオール割合は、10質量%以上であることが好ましい。

併用する他のポリオールは、下記式(III)で定義される三官能以上のポリオールであることが好ましい。

(III)

L4 (—OH)(n)

式(III)

において、L4 はn価の連結基であり、nは3以上の整数である。

【0033】

L4 は、三価以上の脂肪族基、三価以上の芳香族基、あるいはそれらとアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、二価の複素環基、—O—、—S—、—NH—、—CO—、—SO—または—SO(2)—との組み合わせであることが好ましい。

三価以上の脂肪族基は、飽和脂肪族基であることが好ましい。

飽和脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

脂肪族基は置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

芳香族基は、ベンゼン環残基であることが好ましい。

芳香族基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

nは、3であることが特に好ましい。

【0034】

ポリオールおよび多価イソシアナートに加えて、多価アミンをシェルポリマーの形成に使用してもよい。

of polyol and polyvalent isocyanate which include azo bond in addition to.

However, as for ratio of polyol which includes azo bond for the material entirety which synthesizes shell polymer, it is desirable to be 10 mass % or greater.

As for other polyol which it jointly uses, it is desirable to be a polyol of trifunctional or greater which is defined with below-mentioned Formula (III).

(III)

L4 (—OH)(N)

Formula (III)

Putting, as for L4 with connecting group of n-valence, as for N it is an integer of 3 or greater.

【0033】

As for L4, aromatic group, of aliphatic group, trivalent or greater of trivalent or greater or those and the heterocyclic group, -O- of alkylene group, substituted alkylene group, arylene group, substitution arylene group, divalent, -S-, -NH-, -CO- and -SO- or -SO(2)- with it is desirable to be a combination.

As for aliphatic group of trivalent or greater, it is desirable to be a saturated aliphatic group.

saturated aliphatic group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure.

As for number of carbon atoms of aliphatic group, it is desirable to be 1 to 20, it is more desirable to be 1 to 15, furthermore it is desirable to be 1 to 10, it is most desirable to be 1 to 8.

As for aliphatic group optionally substituted.

halogen atom, aryl group, substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent.

As for aromatic group, it is desirable to be a benzene ring residue.

As for aromatic group, optionally substituted.

halogen atom, alkyl group, substituted alkyl group, aryl group, substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent.

As for N, 3 especially it is desirable to be.

【0034】

In addition to polyol and polyvalent isocyanate, it is possible to use the polyvalent amine for formation of shell polymer.

多価アミンは、水溶性であることが好ましい。

多価アミンの例には、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンおよびテトラエチレンペンタミンが含まれる。

[0035]

[マイクロカプセルのコア]

マイクロカプセルのコアは、重合性化合物からなる。

重合性化合物は、ポリマー(重合性基を架橋性官能基として有する架橋性ポリマー)であってもよい。

重合性化合物は、二個以上の重合性官能基を有することが好ましい。

重合性化合物の重合性官能基には、環状エーテル、ビニルエーテルおよびエチレン性不飽和基が含まれる。

本発明において重合性化合物の重合性官能基は、ラジカル重合する官能基、具体的にはエチレン性不飽和重合性基であることが好ましい。

エチレン性不飽和重合性化合物については、特開2002-137562号公報に記載がある。

[0036]

エチレン性不飽和重合性化合物は、下記式(IV)で表される複数のエチレン性不飽和基を有する化合物が好ましい。

(IV)

$L5 (-CR5 = CR6 R7)(m)$

[0037]

式(IV)

において、L5 はm価の連結基であり、R5、R6 およびR7 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基またはアリール基であり、そして、mは2以上の整数である。

mが2の場合、L5 は、アルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、二価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO(2)-$ およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の基であることが好ましい。

As for polyvalent amine, it is desirable to be a water solubility.

ethylenediamine, propylene diamine, diethylenetriamine, triethylene tetramine and tetraethylene pentamine are included in example of polyvalent amine.

[0035]

[core of microcapsule]

core of microcapsule consists of polymerizable compound.

polymerizable compound is good even with polymer (cross-linking polymer which possesses polymerizable group as cross-linking functional group).

As for polymerizable compound, it is desirable to possess polymerizable functional group of two or more.

cyclic ether, vinyl ether and ethylenically unsaturated group are included in polymerizable functional group of polymerizable compound.

Regarding to this invention, it is desirable as for polymerizable functional group of polymerizable compound, functional group, which radical polymerization is done to be a ethylenic unsaturated polymerizable group concretely.

Concerning ethylenic unsaturated polymerizable compound, there is statement in Japan Unexamined Patent Publication 2002-137562disclosure.

[0036]

As for ethylenic unsaturated polymerizable compound, compound which possesses ethylenically unsaturated group of plural which is displayed with below-mentioned Formula (IV) is desirable.

(IV)

$L5 (-C R5 = C R6 R7)(M)$

[0037]

Formula (IV)

Putting, as for L5 with connecting group of m value, as for R5, theR6 and R7, in respective independence, with hydrogen atom, halogen atom, alkyl group or aryl group, and, asfor m it is a integer of 2 or more.

When m 2 is, as for L5, heterocyclic group, $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-CO-$ and $-SO-$ of alkylene group, substituted alkylene group, arylene group, substitution arylene group, divalent, $-SO(2)-$ and it isdesirable to be a bivalent group which is chosen from those combinations.

好ましい。

アルキレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

アルキレン基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

置換アルキレン基および置換アルキル基の置換基の例には、ハロゲン原子、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

アリーレン基は、フェニレンであることが好ましく、p-フェニレンであることが最も好ましい。

二価の複素環基は、置換基を有していてもよい。

置換アリーレン基、置換アリール基および置換複素環基の置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリーレン基、置換アリーレン基およびアルコキシ基が含まれる。

【0038】

mが3以上の場合、L5 は、三価以上の脂肪族基、三価以上の芳香族基、三価以上の複素環基、あるいはそれらとアルキレン基、置換アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、二価の複素環基、-O-、-S-、-NH-、-CO-、-SO-または-SO(2)-との組み合わせであることが好ましい。

三価以上の脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

脂肪族基の炭素原子数は、1乃至20であることが好ましく、1乃至15であることがより好ましく、1乃至10であることがさらに好ましく、1乃至8であることが最も好ましい。

脂肪族基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

芳香族基は、ベンゼン環残基であることが好ましい。

芳香族基は、置換基を有していてもよい。

置換基の例には、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリーレン基、置換アリーレン基およびアルコキシ基が含まれる。

複素環基は、置換基を有していてもよい。

複素環基の置換基の例には、ハロゲン原子、ア

alkylene group has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

As for number of carbon atoms of alkylene group , it is desirable to be 1 to 20 , it is more desirable to be 1 to 15 , furthermore it is desirable to be 1 to 10 , it is most desirable to be 1 to 8 .

halogen atom , aryl group , substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent of substituted alkylene group and substituted alkyl group .

As for arylene group , it is desirable to be a phenylene , it is most desirable to be a P-phenylene .

As for heterocyclic group of divalent , optionally substituted .

halogen atom , alkyl group , substituted alkyl group , aryl group , substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent of substitution arylene group , substituted aryl group and substitution heterocyclic group .

【0038】

When m is 3 or greater , as for L5 , heterocyclic group , of aromatic group , trivalent or greater of aliphatic group , trivalent or greater of trivalent or greater or those and heterocyclic group , - O- of alkylene group , substituted alkylene group , arylene group , substitution arylene group , divalent , -S- , -NH- , -CO- and -SO- or -SO (2) - with it is undesirable to be a combination .

aliphatic group of trivalent or greater has been allowed to have possessed ring structure or branched structure .

As for number of carbon atoms of aliphatic group , it is desirable to be 1 to 20 , it is more desirable to be 1 to 15 , furthermore it is desirable to be 1 to 10 , it is most desirable to be 1 to 8 .

As for aliphatic group , optionally substituted .

halogen atom , aryl group , substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent .

As for aromatic group , it is desirable to be a benzene ring residue .

As for aromatic group , optionally substituted .

halogen atom , alkyl group , substituted alkyl group , aryl group , substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent .

As for heterocyclic group , optionally substituted .

halogen atom , alkyl group , substituted alkyl group , aryl

ルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基およびアルコキシ基が含まれる。

L5 は、m個の繰り返し単位からなるポリマーの主鎖を構成してもよい。

【0039】

式(IV)

において、R5、R6 およびR7 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることがより好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチルであることがさらにまた好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

マイクロカプセルのコアは、重合性化合物に加えて、熱重合促進剤、熱重合開始剤や光熱変換剤(後述)を含むことができる。

【0040】

[マイクロカプセルの製造]

マイクロカプセルは、公知のコアセルベーション法(米国特許2800457号、同2800458号の各明細書記載)、界面重合法(英国特許990443号、米国特許3287154号の各明細書、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号の各公報記載)、ポリマー析出法(米国特許3418250号、同3660304号の各明細書記載)、イソシアナート・ポリオール壁形成法(米国特許3796669号明細書記載)、イソシアナート壁形成法(米国特許3914511号明細書記載)、尿素・ホルムアルデヒド壁もしくは尿素・ホルムアルデヒド・レゾルシノール壁形成法(米国特許4001140号、同4087376号、同4089802号の各明細書記載)、メラミン・ホルムアルデヒド壁もしくはヒドロキシセルロース壁形成法(米国特許4025445号明細書記載)、モノマー重合によるin situ 法(特公昭36-9163号、同51-9079号の各明細書記載)、スプレードライイング法(英国特許930422号、米国特許3111407号の各明細書記載)、あるいは電解分散冷却法(英国特許952807号、同967074号の各明細書記載)により製造できる。

【0041】

group, substituted aryl group and alkoxy group are included in example of substituent of heterocyclic group.

L5 configuration may do main chain of polymer where m consists of the repeat unit.

[0039]

Formula (IV)

Putting, as for R5, R6 and R7. in respective independence, it is desirable to be a hydrogen atom, halogen atom or a alkyl group, it is more desirable for hydrogen atom, halogen atom or number of carbon atoms to be alkyl group of 1 to 6, for hydrogen atom or number of carbon atoms to be alkyl group of 1 to 3, furthermore it is desirable Furthermore and it is desirable to be a hydrogen atom or a methyl, it is most desirable to be a hydrogen atom.

To include thermal polymerization promoter, thermal polymerization initiator and photothermal conversion agent (Later description) in addition to polymerizable compound, it is possible core of microcapsule.

[0040]

[Production of microcapsule]

coacervation method of public knowledge (U.S. Patent 2800457 number, each specification statement of same 2800458), interfacial polymerization method (Each specification, Japan Examined Patent Publication Sho 38-19574 number of English patent 990443 number and U.S. Patent 3287154 number, same 42-of 446, same each disclosure statement 42 - 711), polymer precipitation method (U.S. Patent 3418250 number, each specification statement of same 3660304), isocyanate *polyol wall forming method (U.S. Patent 3796669 specification statement), isocyanate wall forming method (U.S. Patent 3914511 specification statement), urea *formaldehyde wall or urea *formaldehyde - resorcinol wall forming method (U.S. Patent 4001140 number, same each specification statement of 4087376 and same 4089802), melamine - formaldehyde wall or hydroxy cellulose wall forming method (U.S. Patent 4025445 specification statement), it can produce microcapsule, with monomer polymerization IN SITU method (Japan Examined Patent Publication Sho 36- 9163 number, same each specification statement 51 - 9079), spray-drying method (Each specification statement of English patent 930422 number and U.S. Patent 3111407 number), or with electrolysis dispersed cooling method (English patent 952807 number, each specification statement of same 967074).

[0041]

マイクロカプセルの平均粒径は、0.01乃至20 μm が好ましく、0.05乃至2.0 μm がさらに好ましく、0.10乃至1.0 μm が最も好ましい。

二種類以上のマイクロカプセルを併用してもよい。

マイクロカプセルの画像形成層への添加量は、固形分換算で、10乃至95質量%であることが好ましく、15乃至90質量%であることがさらに好ましい。

【0042】

[親水性ポリマー]

画像形成層は、親水性ポリマーを含むことが好ましい。

親水性ポリマーは、画像形成層においてマイクロカプセルのバインダーとして機能させることが好ましい。

また、親水性ポリマーは、マイクロカプセルの製造における保護コロイドとして機能させることもできる。

親水性ポリマーの親水性基としては、ヒドロキシル、カルボキシルまたはアミノが好ましい。

親水性ポリマーとしては、様々な天然または半合成ポリマーあるいは合成ポリマーが使用できる。

天然または半合成ポリマーとしては、多糖類(例、アラビアゴム、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロース、そのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム)またはタンパク質(例、カゼイン、ゼラチン)を用いることができる。

【0043】

ヒドロキシルを親水性基として有する合成ポリマーの例には、ポリヒドロキシエチルメタクリレート、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリヒドロキシブチルメタクリレート、ポリヒドロキシブチルアクリレート、ポリヒドロキシブチルメタクリレート、ポリヒドロキシブチルアクリレート、ポリアリールアルコール、ポリビニールアルコールおよびポリ-N-メチロールアクリルアミドが含まれる。

カルボキシルを親水性基として有する合成ポリマーの例には、ポリマレイン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびそれらの塩が含まれる。

その他の親水性基(例、アミノ、多数のエーテル結合、親水性複素環基、アミド結合、スルホ)を有する合成ポリマーの例には、ポリエチレングリ

As for average particle diameter of microcapsule, 0.01 to 20 μm are desirable, 0.05 to 2.0 μm furthermore are desirable. 0.10 to 1.0 μm are most desirable.

It is possible to jointly use microcapsule of two kinds or more.

As for addition quantity to image-forming layer of microcapsule, with solid fraction conversion, it is desirable to be 10 to 95 mass %, furthermore it is desirable to be 15 to 90 mass %.

[0042]

[hydrophilic polymer]

As for image-forming layer, it is desirable to include hydrophilic polymer.

As for hydrophilic polymer, in image-forming layer, it is desirable to function as the binder of microcapsule.

In addition, as for hydrophilic polymer, it is possible also to function as the protective colloid in producing microcapsule.

As hydrophilic group of hydrophilic polymer, hydroxyl, carboxyl or amino is desirable.

As hydrophilic polymer, you can use various natural or semisynthetic polymer or synthetic polymer.

As natural or semisynthetic polymer, polysaccharide (sodium salt, cellulose acetate, sodium alginate of example and gum arabic, starch derivative, carboxymethyl cellulose,) or protein (Example and casein, gelatin) can be used.

[0043]

poly hydroxyethyl methacrylate, poly hydroxyethyl acrylate, poly hydroxypropyl methacrylate, poly hydroxypropyl acrylate, poly hydroxybutyl methacrylate, poly hydroxybutyl acrylate, poly allyl alcohol, poly vinyl alcohol and poly-N-methylol acrylamide are included in example of the synthetic polymer which possesses hydroxyl as hydrophilic group.

polymaleic acid, polyacrylic acid, poly methacrylic acid and those salt are included in example of synthetic polymer which possesses carboxyl as hydrophilic group.

polyethylene glycol, poly (vinyl formal), polyvinyl butyral, polyvinyl pyrrolidone, poly acrylamide, poly methacrylamide and poly (2 -acrylamide - 2- methyl propane

コール、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミドおよびポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)およびその塩が含まれる。

親水性ポリマーは、その側鎖にエチレン不飽和基を有することもできる。

エチレン性不飽和基の定義および例は、前述した重合性化合物のエチレン性不飽和基の定義および例と同様である。

[0044]

親水性合成ポリマーの繰り返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。

親水性合成ポリマーの繰り返し単位と、疎水性合成ポリマー(例、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン)の繰り返し単位とを含むコポリマーを用いてもよい。

コポリマーの例には、酢酸ビニル-マレイン酸コポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマーおよびビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー(ポリ酢酸ビニルの部分ケン化ポリマー)が含まれる。

ポリ酢酸ビニルの部分ケン化により、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーを合成する場合は、ケン化度は60%以上であることが好ましく、80%以上であることがさらに好ましい。

親水性ポリマーは、アラビアゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)およびケン化度が60%以上のポリビニルアルコールが好ましく、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドがさらに好ましい。

二種類以上の親水性ポリマーを併用してもよい。

[0045]

親水性ポリマーは、架橋構造を有していてもよい。

架橋構造は、架橋剤の使用により親水性ポリマーに導入することが好ましい。

架橋剤の例には、アルデヒド(例、グリオキザール)、アルデヒド樹脂(例、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂)、メチロー

sulfonic acid) and its salt is included in example of synthetic polymer which possesses other hydrophilic group (Example and amino, multiple ether bond, hydrophilicity heterocyclic group, amide bond, sulfo).

hydrophilic polymer can also possess ethylene unsaturated group in side chain.

Definition and example of ethylenically unsaturated group are similar to definition and example of ethylenically unsaturated group of polymerizable compound which is mentioned earlier.

[0044]

Making use of copolymer which two kinds or more it possesses repeat unit of the hydrophilicity synthetic polymer it is good.

Making use of repeat unit of hydrophilicity synthetic polymer and copolymer which includes the repeat unit of hydrophobicity synthetic polymer (Example and polyvinyl acetate, polystyrene) it is good.

vinyl acetate - maleic acid copolymer, styrene - maleic acid copolymer and vinyl alcohol - vinyl acetate copolymer (partial saponification polymer of polyvinyl acetate) are included in example of copolymer.

With partial saponification of polyvinyl acetate, when vinyl alcohol - vinyl acetate copolymer is synthesized, as for the degree of saponification it is desirable to be 60% or higher, furthermore it is desirable to be 80% or higher.

As for hydrophilic polymer, gum arabic, carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid, poly methacrylic acid, poly acrylamide, poly methacrylamide, poly (2 -acrylamide - 2-methyl propane sulfonic acid) and degree of saponification poly vinyl alcohol of 60% or higher is desirable, carboxymethyl cellulose, polyacrylic acid, poly methacrylic acid, poly acrylamide and poly methacrylamide furthermore are desirable.

It is possible to jointly use hydrophilic polymer of two kinds or more.

[0045]

hydrophilic polymer has been allowed to have possessed crosslinked structure.

As for crosslinked structure, it is desirable to introduce into hydrophilic polymer due to use of crosslinking agent.

Example and divinyl sulfone, bis (β-hydroxyethyl sulfonic acid), epoxy compound (Example and epichlorohydrin, polyethylene glycol diglycidyl ether, polyamide *polyamine

ル化合物(例、N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、メチロール化ポリアミド樹脂)、活性ビニル化合物(例、ジビニルスルホン、ビス(β-ヒドロキシエチルスルホン酸))、エポキシ化合物(例、エピクロロヒドリン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアミド・ポリアミン・エピクロロヒドリン付加物、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂)、エステル(例、モノクロル酢酸エステル、チオグリコール酸エステル)、ポリカルボン酸(例、ポリアクリル酸、メチルビニルエーテル/マレイン酸共重合体)、無機酸(例、ほう酸)、チタニルスルフェート、金属塩(例、銅塩、アルミニウム塩、スズ塩、バナジウム塩、クロム塩)および変成ポリアミドポリイミド樹脂が含まれる。

架橋剤に加えて、架橋触媒(例、塩化アンモニウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤)を用いてもよい。

画像形成層中に親水性ポリマーは、2乃至40質量%含まれることが好ましく、3乃至30質量%含まれることがさらに好ましい。

【0046】

[光熱変換剤]

画像形成層または任意に設けられる層は、光熱変換剤を含むことが好ましい。

画像形成層が、光熱変換剤を含むことがより好ましく、マイクロカプセルが光熱変換剤を含むことがさらに好ましい。

光熱変換剤は、光を吸収し、光エネルギーを熱エネルギーに変換して、発熱する機能を有する物質である。

光熱変換剤が吸収する光の波長(最大吸収波長)は、700nm以上(赤外光)であることが特に好ましい。

赤外光を吸収できる顔料、染料または金属微粒子を、光熱変換剤として好ましく用いることができる。

【0047】

赤外吸収顔料については、カラーインデックス(C. I.)便覧、[最新顔料便覧](日本顔料技術協会編、1977年刊)、[最新顔料応用技術](CMC出版、1986年刊)、[印刷インキ技術](CMC出版、1984年刊)に記載がある。

特に好ましい赤外吸収顔料は、カーボンブラックである。

*epichlorohydrin adduct, polyamide epichlorohydrin resin, ester (Example and monochloroacetic acid ester, thioglycolic acid ester), polycarboxylic acid (Example and polyacrylic acid, methyl vinyl ether/maleic acid copolymer), inorganic acid (Example and boric acid), titanate sulfate, metal salt (Example and copper salt, aluminum salt, tin salt, vanadium salt, chromium salt) and metamorphic polyamide polyimide resin is included. As example of crosslinking agent, aldehyde (Example and glyoxal), aldehyde resin (Example and melamine formaldehyde resin, urea formaldehyde resin), methylol compound (Example and N-methylol urea, N-methylol melamine, methylolation polyamide resin), active vinyl compound

In addition to crosslinking agent, making use of crosslinking catalyst (Example and ammonium chloride, silane coupling agent, titanate coupling agent) it is good.

As for hydrophilic polymer, 2 to 40 mass % it is desirable in image-forming layer to be included, 3 to 30 mass % furthermore it is desirable to be included.

【0046】

[photothermal conversion agent]

As for layer which is provided in image-forming layer or option, it is desirable to include photothermal conversion agent.

image-forming layer, including photothermal conversion agent is more desirable, furthermore it is desirable for microcapsule to include photothermal conversion agent.

photothermal conversion agent absorbs light, converts photoenergy to thermal energy, it is a substance which possesses function which heat emission is done.

As for light wavelength (maximum absorption wavelength) which photothermal conversion agent absorbs, especially it is desirable to be 700 nm or greater (infrared light).

You can use desirably with pigment, dye or metal fine particle which can absorb the infrared light, as photothermal conversion agent.

【0047】

Concerning infrared absorption pigment, color index (C.I.) handbook, [Saishin Ganryo Binran] (Japan pigment technical society compilation, 1977 publications), [recent pigment applied technology] (CMC Press, 1986 publication), there is statement in [printing ink technology] (CMC Press, 1984 publication).

Especially desirable infrared absorption pigment is carbon black.

赤外吸収顔料を疎水性ポリマー中または疎水性ポリマーの微粒子の内部に添加する場合は、顔料に疎水化(親油化)処理を行うことができる。

疎水化処理としては、親油性樹脂を顔料表面にコートする方法がある。

赤外吸収顔料を親水性ポリマー中に分散させる場合は、顔料に親水化処理を行うことができる。

親水化処理としては、親水性樹脂を顔料表面にコートする方法、界面活性剤を顔料表面に付着させる方法、あるいは、反応性物質(例、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤、エポキシ化合物、イソシアナート化合物)を顔料表面に結合させる方法を採用できる。

顔料の粒径は、0.01乃至1 μ mであることが好ましく、0.01乃至0.5 μ mであることがさらに好ましい。

顔料を親水性ポリマー中に分散させる場合、インク製造やトナー製造に用いられる公知の分散技術が適用できる。

【0048】

赤外吸収染料については、[染料便覧]有機合成化学協会編集、昭和45年刊、[化学工業]1986年5月号P. 45～51の[近赤外吸収色素]、[90年代機能性色素の開発と市場動向]第2章2.3項(1990)シーエムシーに記載がある。

好ましい赤外吸収染料は、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、ナフトキノン染料(特開昭58-112793号、同58-224793号、同59-48187号、同59-73996号、同60-52940号、同60-63744号の各公報記載)、アントラキノン染料、フタロシアニン染料(特開平11-235883号公報記載)、スクアリウム染料(特開昭58-112792号公報記載)、ピリリウム染料(米国特許3881924号同4283475号の各明細書、特開昭57-142645号、同58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号、特公平5-13514号、同5-19702号の各公報記載)、カルボニウム染料、キノンイミン染料およびメチン染料(特開昭58-173696号、同58-181690号、同58-194595号の各公報記載)である。

【0049】

When infrared absorption pigment it adds in hydrophobic polymer or interior of fine particle of the hydrophobic polymer, it is possible to do hydrophobicizing (making lipophilic) treatment in pigment.

As hydrophobic treatment, lipophilic resin there is a method which coating is done in pigment surface.

When infrared absorption pigment is dispersed in hydrophilic polymer, it is possible to do the hydrophilic treatment in pigment.

As hydrophilic treatment, hydrophilic resin in pigment surface coating method of doing. Boundary surfactant method of depositing in pigment surface. Or, method which connects reactive substance (Example and silica sol, alumina sol, silane coupling agent, epoxy compound, isocyanate compound) to pigment surface can be adopted.

As for particle diameter of pigment, it is desirable to be 0.01 to 1 μ m, furthermore it is desirable to be 0.01 to 0.5 μ m.

When pigment is dispersed in hydrophilic polymer, it can apply dispersed technology of public knowledge which is used for ink production and the toner production.

【0048】

Concerning infrared absorption dye, [Senryo Binran] Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan compilation and 1970 publications, [chemical industry] 1986 May numbers P. There is statement [near infrared absorption dye], in [Development and market trend of 90-era functionality dye] Chap.2.2.Claim 3 (1990) CMC 45- 51.

Desirable infrared absorption dye, azo dye, metal complex salt azo dye, pyrazolone azo dye, naphthoquinone dye (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58- 112793 number, same 58 - of 224793, same 59 - of 48187, same 59 - of 73996, same 60 - of 52940, same each disclosure statement 60 - 63744), anthraquinone dye, phthalocyanine dye (Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 235883 disclosure statement), squarylium dye (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58- 112792 disclosure statement), the pyrylium dye (Each specification, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57- 142645 number and same 58 - 181051, same 58 - 220143, same 59- 41363, same 59 - 84248, same 59 - 84249, same 59 - 146063, same 59 - 146061, Japan Examined Patent Publication Hei 5- 13514 number of U.S. Patent 3881924 number same 4283475, Same 5 - Each disclosure statement of 19702), is carbonium dye, quinones imine dye and methine dye (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58- 173696 number, same 58 - of 181690, same each disclosure statement 58 - 194595).

【0049】

赤外吸収染料については、米国特許4756993号、同5156938号の各明細書および特開平10-268512号公報にも記載がある。

市販の赤外吸収染料(例えば、エポライトIII-178、エポライトIII-130、エポライトIII-125、エポリン社製)を用いてもよい。

メチン染料がさらに好ましく、シアニン染料(英国特許434875号、米国特許4973572号の各明細書、特開昭58-125246号、同59-84356号、同59-216146号、同60-78787号の各公報記載)が最も好ましい。

シアニン染料は、下記式で定義される。

Bo-Lo=Bs上記式において、Bsは、塩基性核であり;Boは、塩基性核のオニウム体であり;そして、Loは、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。

赤外吸収染料の場合、Loは、7個のメチンからなるメチン鎖であることが好ましい。

赤外吸収染料を画像形成層の親水性ポリマー中に添加する場合は、親水性の染料を用いることが好ましい。

また、赤外吸収染料を疎水性ポリマー微粒子内に添加する場合は、比較的疎水性の染料を用いることが好ましい。

【0050】

金属は、一般に自己発熱性を有している。

従って、赤外、可視または紫外領域に吸収をもつ金属、特に赤外領域に吸収をもつ金属は、光熱変換機能を有している。

金属微粒子を構成する金属は、光照射によって熱融着することが好ましい。

具体的には、融点が1000℃以下であることが好ましい。

金属微粒子を構成する金属としては、Si、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Mo、Ag、Au、Pt、Pd、Rh、In、Sn、W、Te、Pb、Ge、Re、Sbおよびそれらの合金が好ましく、Re、Sb、Te、Ag、Au、Cu、Ge、PbおよびSnがより好ましく、Ag、Au、Cu、Sb、GeおよびPbがさらに好ましく、Ag、AuおよびCuが最も好ましい。

【0051】

Concerning infrared absorption dye, U.S. Patent 4756993 number, there is statement even in each specification and Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-268512 disclosure of same 5156938.

Making use of commercial infrared absorption dye (for example Epolite III-178, Epolite III-130, Epolite III-125, [eporin] supplied) it is good.

methine dye furthermore is desirable, cyanine dye (Each specification, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-125246 number of English patent 434875 number and U.S. Patent 4973572 number, same 59-of 84356, same 59-of 216146, same each disclosure statement 60-78787) is most desirable.

cyanine dye is defined with below-mentioned formula.

In Bo-lo=bs above Formula, as for Bs, with basic core; as for Bo, and, as for Lo, it is a methine chain where odd number consists of the methine with onium body of basic core.

In case of infrared absorption dye, as for Lo, it is desirable to be a methine chain which consists of methine of 7.

When infrared absorption dye is added in hydrophilic polymer of image-forming layer, it is desirable to use hydrophilic dye.

In addition, when infrared absorption dye is added inside hydrophobic polymer fine particle, relatively it is desirable to use hydrophobic dye.

【0050】

metal has had self heat emission property generally.

Therefore, metal which has absorption in metal, especially infrared region which has absorption in infrared, visible or ultraviolet region has had the photothermal conversion function.

As for metal which metal fine particle configuration is done, hot melt adhesion it is desirable with illumination to do.

It is desirable concretely, for melting point to be 1000 °C or below.

Si, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, Ag, Au, Pt, Pd, Rh, In, Sn, W, Te, Pb, Ge, Re, Sb and those alloy are desirable configuration is done metal fine particle as metal which, Re, Sb, Te, Ag, Au, Cu, Ge, Pb and Sn are more desirable, Ag, Au, Cu, Sb, Ge and Pb furthermore are desirable, Ag, Au and Cu are most desirable.

【0051】

合金の場合、低融点金属(例、Re、Sb、Te、Au、Ag、Cu、Ge、Pb、Sn)と、自己発熱性が高い金属(例、Ti、Cr、Fe、Co、Ni、W、Ge)とを組み合わせることもできる。

また、光吸収が大きい金属(例、Ag、Pt、Pd)の微粒子と他の金属の微粒子とを組み合わせることもできる。

金属微粒子は、表面を親水性化処理することによって、親水性ポリマー中に分散することが好ましい。

表面親水性化処理としては、親水性物質(例、界面活性剤)による表面処理、親水性物質との表面化学反応、あるいは親水性ポリマー被膜の形成のような手段を採用できる。

保護コロイド性の親水性高分子皮膜を設けるなどの方法を用いることができる。

親水性物質との表面化学反応が好ましく、表面シリケート処理が最も好ましい。

鉄微粒子の表面シリケート処理では、70℃のケイ酸ナトリウム(3%)水溶液に鉄微粒子を30秒浸漬する方法によって表面を十分に親水性化することができる。

他の金属微粒子も同様の方法で表面シリケート処理を行うことができる。

金属微粒子に代えて、金属酸化物微粒子または金属硫化物微粒子を用いることもできる。

微粒子の粒径は、10 μ m以下であることが好ましく、0.003乃至5 μ mであることがさらに好ましく、0.01乃至3 μ mであることが最も好ましい。

[0052]

[画像形成層の他の任意成分]

画像形成層には、画像形成後の画像部と非画像部との区別を目的として、着色剤を添加することができる。

着色剤としては、可視領域に大きな吸収を有する染料または顔料を用いる。

着色剤の例には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエン化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI 42555)、メチルバイオレット(CI 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI

In case of alloy, it is possible also thing low melting point metal (Example, Re, Sb, Te, Au, Ag, Cu, ge and Pb, Sn) with combining metal (Example, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, w and Ge) where self heat emission property is high.

In addition, it is possible also to use combining fine particle of the metal (Example and Ag, Pt, Pd) where light absorption is large and fine particle of other metal.

As for metal fine particle, by fact that making hydrophilic it treats surface, it is desirable to disperse in hydrophilic polymer.

As surface making hydrophilic treatment, means a surface chemical reaction, of surface treatment, hydrophilic substance or like formation of hydrophilic polymer coating with hydrophilic substance (Example and boundary surfactant) can be adopted.

or other method which provides hydrophilic polymer film of protective colloidal property can be used.

surface chemical reaction of hydrophilic substance is desirable, surface silicate treatment is most desirable.

In surface silicate treatment of iron fine particle, 70 * in sodium silicate (3%) aqueous solution with the method which iron fine particle 30 second is soaked making hydrophilic is possible the surface to satisfactory.

Also other metal fine particle can treat surface silicate with similar method.

Replacing to metal fine particle, it is possible also to use metal oxide fine particle or the metal sulfide fine particle.

As for particle diameter of fine particle, it is desirable to be 10; μ m or less, furthermore it is desirable to be 0.003 to 5; μ m, it is most desirable to be 0.01 to 3; μ m.

[0052]

[Other option component of image-forming layer]

colorant can be added in image-forming layer with distinction with the image part and nonimage part after image formation as objective.

As colorant, dye or pigment which possesses absorption which is large to visible region is used.

oil yellow #101, oil yellow #103, oil pink #312, oil green BG, oil blue BOS, oil blue #603, oil black BY, oil black BS and oil black T- 505(Or more Orient Chemical Industries Ltd. (DB 69-059-7216) Ltd. make), Victoria Pure Blue, Crystal Violet (CI 42555), methyl violet (CI 42535), ethyl violet, Rhodamine B (CI 145170 B), malachite green (CI 42000) and the methylene blue (CI 52015) is included in example of colorant.

45170B)、マラカイトグリーン(CI42000)およびメチレンブルー(CI52015)が含まれる。

着色剤として用いられる染料については、特開昭62-293247号公報に記載がある。

酸化チタンのような無機顔料も着色剤として用いることができる。

着色剤の添加量は、画像形成層の0.01乃至10質量%であることが好ましい。

[0053]

画像形成層には、機上現像の安定性を広げるため、ノニオン界面活性剤(特開昭62-251740号、特開平3-208514号の各公報記載)または両性界面活性剤(特開昭59-121044号、特開平4-13149号の各公報記載)を添加することができる。

ノニオン界面活性剤の例には、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリドおよびポリオキシエチレンニルフェニルエーテルが含まれる。

両性界面活性剤の例には、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインおよびN-テトラデシル-N,N-ベタイン型界面活性剤(アモーゲンK、第一工業(株)製)が含まれる。

ノニオン界面活性剤および両性界面活性剤は、画像形成層に0.05乃至15質量%含まれることが好ましく、0.1乃至5質量%含まれることがさらに好ましい。

[0054]

画像形成層に柔軟性を付与するため、可塑剤を添加してもよい。

可塑剤の例には、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルおよびオレイン酸テトラヒドロフルフルルが含まれる。

[0055]

[画像形成層の形成]

colorant .

There is statement in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 293247disclosure concerning dye which is used as colorant .

You can use inorganic pigment like titanium dioxide as colorant .

As for addition quantity of colorant . it is desirable to be 0.01 to 10mass % of the image-forming layer .

[0053]

In order to expand stability of on board development. nonionic surfactant (Each disclosure statement of Japan Unexamined Patent Publication Showa 62- 251740 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 208514 number) or amphoteric surfactant (Each disclosure statement of Japan Unexamined Patent Publication Showa 59- 121044 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 13149 number) can be added in image-forming layer .

sorbitan tristearate , sorbitan mono palmitate , sorbitan tri oleate , stearic acid monoglyceride and polyoxyethylene nonyl phenyl ether are included in example of nonionic surfactant .

alkyl di (aminoethyl) glycine , alkyl poly aminoethyl glycine acetate , 2- alkyl - N-carboxy ethyl - N-hydroxyethyl imidazolinium betaine and N-tetradecyl - N and N-betaine surfactant ([amooogen] K and Daiichi Kogyo Co., Ltd. make) are included in example of amphoteric surfactant .

As for nonionic surfactant and amphoteric surfactant , 0.05 to 15mass % it is desirable in the image-forming layer to be included, 0.1 to 5mass % furthermore it is desirable to be included.

[0054]

In order to grant softening to image-forming layer , it is possible to add the plasticizer .

polyethylene glycol , tributyl citrate , diethyl phthalate , dibutyl phthalate , dihexyl phthalate , dioctyl phthalate , tricresyl phosphate , tributyl phosphate , trioctyl phosphate and tetrahydrofurfuryl oleate are included in example of plasticizer .

[0055]

[Formation of image-forming layer]

画像形成層は、マイクロカプセルおよび各成分を適当な液状媒体中に溶解、分散または乳化して塗布液を調製し、親水性支持体上に塗布し、および乾燥して液状媒体を除去することにより形成することができる。

塗布液に使用する媒体の例には、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエンおよび水が含まれる。

二種類以上の液体を混合して用いてもよい。

【0056】

塗布液の全固形分濃度は、1乃至50質量%であることが好ましい。

塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤を添加することができる。

フッ素系界面活性剤(特開昭62-170950号公報記載)が特に好ましい。

界面活性剤の添加量は、塗布液の固形分量に対して0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.05乃至0.5質量%であることがさらに好ましい。

画像形成層の乾燥塗布量は、0.5乃至5.0g/m²であることが好ましい。

【0057】

[親水性支持体]

親水性支持体としては、金属板、プラスチックフィルムまたは紙を用いることができる。

具体的には、表面処理されたアルミニウム板、親水処理されたプラスチックフィルムまたは耐水処理された紙が好ましい。

さらに具体的には、陽極酸化処理されたアルミニウム板、親水性層を設けたポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレンでラミネートされた紙が好ましい。

【0058】

陽極酸化処理されたアルミニウム板が特に好ましい。

image-forming layer microcapsule and melts each component in suitable liquid state media, disperses or emulsifies and manufactures coating solution, application does on hydrophilicity support, and can dry and can form by removing liquid state media.

ethylene dichloride, cyclohexanone, methylethyl ketone, methanol, ethanol, propanol, ethylene glycol monomethyl ether, 1-methoxy-2-propanol, 2-methoxyethyl acetate, 1-methoxy-2-propyl acetate, dimethoxyethane, methyl lactate, ethyl lactate, N,N-dimethylacetamide, N,N-dimethylformamide, tetramethyl urea, N-methyl-pyrrolidone, dimethyl sulfoxide, sulfolane, γ-butyrolactone, toluene and water is included in example of the medium which is used for coating solution.

Mixing liquid of two kinds or more, it is possible to use.

[0056]

As for total solid component concentration of coating solution, it is desirable to be 1 to 50mass %.

Boundary surfactant in order to convert coating property well can be added in coating solution.

fluorine-based surfactant (Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-170950 disclosure statement) especially is desirable.

As for addition quantity of boundary surfactant, it is desirable to be 0.01 to 1mass % vis-a-vis solids content of coating solution furthermore it is desirable to be 0.05 to 0.5mass %.

As for amount of dry coating of image-forming layer, it is desirable to be 0.5 to 5.0g/m².

【0057】

[hydrophilicity support]

As hydrophilicity support, metal plate, plastic film or paper can be used.

aluminum plate, hydrophilic treatment which concretely, surface treatment is done plastic film or water resistant which is done paper which was treated is desirable.

Furthermore paper which is laminated with polyethylene terephthalate film or polyethylene which provides aluminum plate, hydrophilic layer which concretely, anodizing is done is desirable.

【0058】

aluminum plate which anodizing is done especially is desirable.

アルミニウム板は、純アルミニウム板またはアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。

アルミニウム合金に含まれる異元素の例には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケルおよびチタンが含まれる。

異元素の割合は、10質量%以下であることが好ましい。

市販の印刷版用のアルミニウム板を用いてもよい。

アルミニウム板の厚さは、0.05乃至0.6mmであることが好ましく、0.1乃至0.4mmであることがさらに好ましく、0.15乃至0.3mmであることが最も好ましい。

【0059】

アルミニウム板表面には、粗面化処理を行うことが好ましい。

粗面化処理は、機械的方法、電気化学的方法あるいは化学的方法により実施できる。

機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法またはバフ研磨法を採用できる。

電気化学的方法としては、塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法を採用できる。

混合酸を用いた電解粗面化方法(特開昭54-63902号公報記載)も利用することができる。

化学的方法としては、アルミニウム板を鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法(特開昭54-31187号公報記載)が適している。

粗面化処理は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ(Ra)が0.2乃至1.0 μ mとなるように実施することが好ましい。

粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理を行う。

アルカリ処理液としては、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムの水溶液が一般に用いられる。

アルカリエッチング処理の後には、さらに中和処理を行うことが好ましい。

It is a alloy sheet where aluminum plate designates pure aluminum sheet or aluminum as the main component , includes strange element of trace amount .

silicon , iron , manganese , copper , magnesium , chromium , zinc , bismuth , nickel and titanium are included in example of strange element which is included in aluminum alloy .

As for ratio of strange element , it is desirable to be 10 mass % or less .

Making use of aluminum plate for commercial printing plate it is good.

As for thickness of aluminum plate , it is desirable to be 0.05 to 0.6mm , furthermore it is desirable to be 0.1 to 0.4mm , it is most desirable to be 0.15 to 0.3mm .

[0059]

It is desirable in aluminum plate surface to do surface roughening .

It can execute surface roughening , with mechanical method , electrochemical method or chemical method .

As mechanical method , ball polishing method , brush polishing method , blast polishing method or buffing method can be adopted.

As electrochemical method , method which is done with alternating current or direct current can be adopted in electrolyte solution which includes hydrochloric acid or nitric acid or other acid .

It can utilize also electrolysis surface roughening method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-63902 disclosure statement) which uses mixed acid .

As chemical method , aluminum plate method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-31187 disclosure statement) which is soaked in saturated aqueous solution of aluminum salt of mineral acid is suitable.

As for surface roughening , in order for center-line average surface roughness (Ra) of surface of aluminum plate to become 0.2 to 1.0 μ m , it is desirable to execute.

aluminum plate which surface roughening is done does according to need alkali etching treatment .

As alkali treatment liquid , it can use aqueous solution of potassium hydroxide or sodium hydroxide generally.

After it is a alkali etching treatment , furthermore it is desirable to do neutralizing treatment .

[0060]

アルミニウム板の陽極酸化処理は、支持体の耐摩耗性を高めるために行う。

陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質が使用できる。

一般には、硫酸、塩酸、蓚酸、クロム酸あるいはそれらの混酸が電解質として用いられる。

陽極酸化の処理条件は一般に、電解質の濃度が1乃至80質量%溶液、液温が5乃至70°C、電流密度が5乃至60A/dm²、電圧が1乃至100V、そして、電解時間が10秒乃至5分の範囲である。

陽極酸化処理により形成される酸化皮膜量は、
1. 0乃至5. 0g/m² であることが好ましく、
1. 5乃至4. 0g/m² であることがさらに好ましい。

[0061]

[水溶性オーバーコート層]

親油性物質による画像形成層表面の汚染防止のため、画像形成層の上に、水溶性オーバーコート層を設けることができる。

水溶性オーバーコート層は、印刷時に容易に除去できる材料から構成する。

そのためには、水溶性の有機ポリマーから水溶性オーバーコート層を構成することが好ましい。

水溶性の有機ポリマーの例には、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、セルロースエーテル(例、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース)、デキストリンおよびその誘導体(例、ホワイトデキストリン、酵素分解エーテル化デキストリン、プルラン)が含まれる。

水溶性の有機ポリマーの繰返し単位を二種類以上有するコポリマーを用いてもよい。

コポリマーの例には、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマー(ポリ酢酸ビニルの部分ケン化ポリマー)およびビニルメチルエーテル-無水マレ酸コポリマーが含まれる。

[0060]

It does anodizing of aluminum plate , in order to raise abrasion resistance of the support .

You can use various electrolyte which forms porous oxide film as electrolyte which is used for anodizing .

Generally, sulfuric acid , hydrochloric acid , oxalic acid , chromic acid or those mixed acid it is used as electrolyte .

As for processing condition of anodizing generally, concentration of electrolyte 1 to 80 mass % solution , liquid temperature 5 to 70* , current density 5 to 60 A/dm²; SP>2</SP> , voltage 1 to 100 V, and electrolysis time are range of 10 second to 5 min .

As for oxide film quantity which is formed by anodizing , it is desirable to be 1.0 to 5.0g/m²; SP>2</SP> , furthermore it is desirable to be 1.5 to 4.0g/m²; SP>2</SP> .

[0061]

[water solubility overcoat layer]

With lipophilic substance because of soiling prevention of image-forming layer surface , on image-forming layer , it is impossible to provide water solubility overcoat layer .

water solubility overcoat layer when printing configuration does from material which can be removed easily.

For that, configuration water solubility overcoat layer it is desirable from water soluble organic polymer to do.

alkali metal salt of poly vinyl alcohol , polyvinyl acetate , polyacrylic acid , or alkali metal salt of amine salt , poly methacrylic acid , or alkali metal salt or the amine salt , gum arabic , cellulose ether of amine salt , poly acrylamide , poly hydroxyethyl acrylate , polyvinyl pyrrolidone , polyvinyl methyl ether , poly- 2- acrylamide - 2- methyl- 1- propane sulfonic acid , (Example and carboxymethyl cellulose , carboxy ethyl cellulose , methyl cellulose) , dextrin and its derivative (Example and white dextrin , enzymolysis etherification dextrin , pullulan) are included in the example of water soluble organic polymer .

Making use of copolymer which two kinds or more it possesses repeat unit of the water soluble organic polymer it is good.

vinyl alcohol - vinyl acetate copolymer (partial saponification polymer of polyvinyl acetate) and vinyl methyl ether - maleic anhydride copolymer is included in example of copolymer .

レイン酸コポリマーが含まれる。

ポリ酢酸ビニルの部分ケン化により、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーを合成する場合は、ケン化度は65%以上であることが好ましい。

二種類以上の水溶性有機ポリマーを併用してもよい。

【0062】

水溶性有機ポリマーとして、酸素の透過率が低いポリマーを用いることも好ましい。

酸素は重合禁止作用があるため、オーバーコート層に酸素の透過率の低いポリマーを用いると、画像形成層の重合反応を促進できる。

酸素の透過率の低いポリマーとしては、ケン化度が高い(65%以上の)ポリビニルアルコールが代表的である。

オーバーコート層に、染料を添加してもよい。

【0063】

オーバーコート層の塗布液には、ノニオン界面活性剤(例、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル)を添加することができる。

オーバーコート層の塗布量は、0.1乃至2.0g/m²であることが好ましい。

【0064】

[画像状加熱工程]

平版印刷原版は、画像状に加熱して画像を形成する。

直接的には、熱記録ヘッドによって、平版印刷原版を画像状に加熱できる。

その場合は、光熱変換剤は不要である。

ただし、熱記録ヘッドは画像の解像度が一般に低いので、光熱変換剤を用いて画像露光による光エネルギーを熱エネルギーに変換することが望ましい。

一般に、画像露光に用いる露光装置の方が、熱記録ヘッドよりも高解像度である。

露光方法には、アナログデータである原稿(オリジナル)を介しての露光と、オリジナルのデータ(通常はデジタルデータ)に対応させた走査露光とがある。

With partial saponification of polyvinyl acetate, when vinyl alcohol - vinyl acetate copolymer is synthesized, as for the degree of saponification it is desirable to be 65% or higher.

It is possible to jointly use water solubility organic polymer of two kinds or more.

[0062]

As water solubility organic polymer, also it is desirable to use polymer where transmittance of oxygen is low.

oxygen because there is a polymerization-preventing effect, when polymer where transmittance of oxygen is low in overcoat layer is used, can promote polymerization reaction of the image-forming layer.

(65% or higher) poly vinyl alcohol where degree of saponification is high as polymer where transmittance of oxygen is low, is representative.

It is possible to add dye to overcoat layer.

[0063]

nonionic surfactant (Example and polyoxyethylene nonyl phenyl ether, polyoxyethylene dodecyl ether) can be added in coating solution of overcoat layer.

As for coating amount of overcoat layer, it is desirable to be 0.1 to 2.0g/m² or more.

[0064]

[image heating step]

planographic printing original, heating to image, forms image.

Directly, with thermal recording head, planographic printing original can be heated to image.

In that case, photothermal conversion agent is unnecessary.

However, as for thermal recording head because resolution of image is low generally, it is desirable to convert photoenergy to thermal energy with the image exposure making use of photothermal conversion agent.

Generally, exposure apparatus which is used for image exposure, is high resolution in comparison with thermal recording head.

Through original (original) which is an analog data there is a scanning light exposure which corresponds to data (Usually digital data) of exposure and original in exposure method.

オリジナルを介しての露光では、光源としてキセノン放電灯または赤外線ランプが用いられる。

キセノン放電灯のような高出力の光源を使用すれば、短時間のフラッシュ露光も可能である。

走査露光は、レーザー、特に赤外線レーザーを用いることが一般的である。

赤外線の波長は、700乃至1200nmであることが好ましい。

赤外線は、固体高出力赤外線レーザー(例えば、半導体レーザー、YAGレーザー)が好ましい。

【0065】

光熱変換剤を含む画像形成層にレーザーを走査露光すると、光熱変換剤によりレーザーの光エネルギーが熱エネルギーに変換される。

そして、平版印刷原版の加熱部分(画像部)において、マイクロカプセルのシェルが破壊されると同時に、コアの重合性化合物が重合し、露光部に疎水性領域が形成される。

これに対して、平版印刷原版の非加熱部分(非画像部)には変化がない。

【0066】

[製版工程および印刷工程]

画像状に加熱した平版印刷原版は、現像することにより、平版印刷版を製版できる。

非加熱部分の画像形成層は、容易に除去できる。

また、画像形成層を除去する処理(現像処理)を実施しなくても、画像状に加熱した平版印刷原版を直ちに印刷機に装着し、インクと湿し水を用いて通常の手順で印刷するだけでも、製版と印刷を連続して実施することができる。

すなわち、平版印刷原版を印刷機に装着して、印刷機を稼働させると、湿し水、インク、または擦りにより画像形成層を除去することができる。

なお、レーザー露光装置を有する印刷機(特許2938398号公報記載)を用いると、平版印刷原版を印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、その後、湿し水又はインクをつけて機上現像する(露光～印刷を連続して処理する)ことも可能で

Through original, with exposure, it can use xenon electric discharge lamp or infrared lamp as light source.

If light source of high output like xenon electric discharge lamp is used, also flash exposure of short time is possible.

As for scanning light exposure, it is general to use laser, especially infrared light laser.

As for wavelength of infrared light, it is desirable to be 700 to 1200nm.

As for infrared light, solid high output infrared light laser (for example semiconductor laser, YAG laser) is desirable.

【0065】

When laser scanning light exposure is done in image-forming layer which includes the photothermal conversion agent, photoenergy of laser is converted to thermal energy by photothermal conversion agent.

And, in heated part (image part) of planographic printing original, when shell of microcapsule is destroyed, simultaneously, polymerizable compound of core polymerizes, the hydrophobic domain is formed to exposed part.

Vis-a-vis this, there is not change in unheated part amount (nonimage part) of the planographic printing original.

【0066】

[photoengraving step and printing step]

planographic printing original which is heated to image photoengraving can do planographic printing plate by developing.

It can remove image-forming layer of unheated part amount, easily.

In addition, not executing treatment (development) which removes image-forming layer, it can mount planographic printing original which it heats to image at once in the printing press, it just prints even, continuing photoengraving and printing, it can execute with conventional protocol making use of ink and wetting water.

Mounting namely, planographic printing original in printing press, when it works printing press, it can remove image-forming layer with wetting water, ink, or rubbing.

Furthermore, when printing press (patent 2938398 disclosure statement) which possesses laser exposure device is used, after installing planographic printing original on printing press cylinder, it exposes with laser which is installed in printing press, also (Continuing exposing - printing, it treats) thing which after that attaches wetting water or ink and develops on

ある。

また、製版した印刷版をさらに全面加熱して、画像部に残存する未反応の重合性化合物を反応させ、印刷版の強度(耐刷性)をさらに改善することもできる。

【0067】

【実施例】

【実施例1】

(アゾ結合を含むジオールとジイソシアナートとの付加物の合成)

【0068】

【化 9】

board is possible.

In addition, furthermore entire surface heating printing plate which photoengraving is done, reacting, furthermore also can unreacted polymerizable compound which remains in the image part improve strength (durability) of printing plate.

[0067]

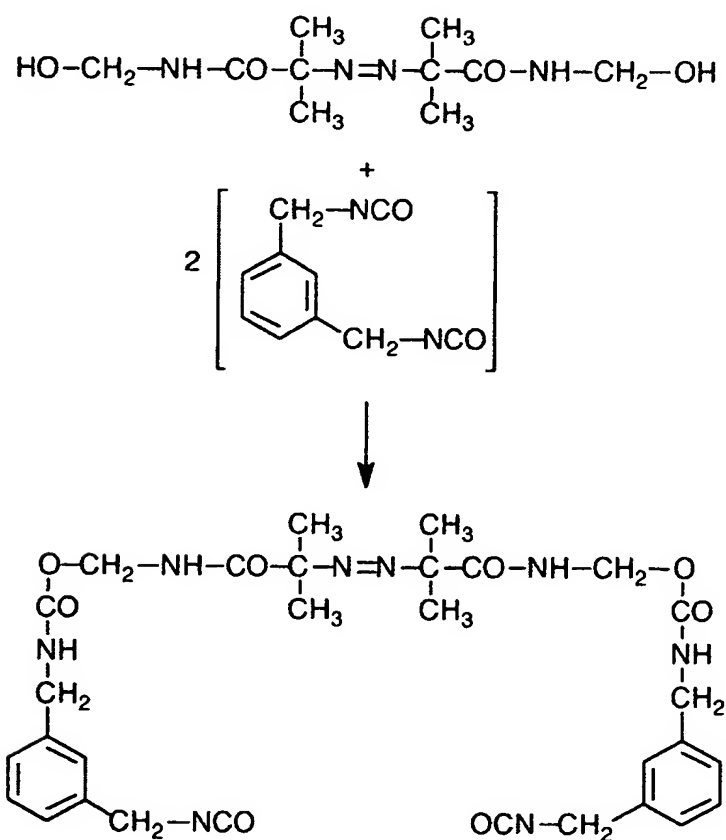
[Working Example(s)]

[Working Example 1]

(Include azo bond synthesis of adduct of diol and diisocyanate which)

[0068]

[Chemical Formula 9]



【0069】

アゾ結合を含むジオール(1)を十分に乾燥し、脱

[0069]

It dried diol (1) which includes azo bond in satisfactory, it

水した酢酸エチルと混合した。

混合物を水冷し、触媒量のオクチル酸第一錫を加えた。

次に、ジオールに対して2等量のm-キシリレンジイソシアナートを滴下した。

滴下終了後、室温で1時間攪拌し、さらに50°Cで3時間反応させた。

反応終了後、固形分濃度が50質量%になるまで、脱水した酢酸エチルを加えた。

【0070】

(マイクロカプセルの作製)

酢酸エチル16gに、合成したアゾ結合を含むジオールとジイソシアナートとの付加物の50質量%酢酸エチル溶液6g、トリメチロールプロパンとm-キシリレンジイソシアナートとの付加物(タケナートD-110N、三井武田ケミカル(株)製)6g、テトラメチロールプロパントetraアクリレート2.4g、アリルメタクリレート/ブチルメタクリレート共重合体(共重合モル比=7/3)2.4g、下記の光熱変換剤1.5gおよび界面活性剤(バイオニンA-41-C、竹本油脂(株)製)0.2gを溶解して、油相を調製した。

【0071】

【化10】

mixed with ethylacetate which dehydration is done.

blend water cooling was done. octanoic acid stannous of catalyst amount was added.

Next, M-xylylene diisocyanate of 2 equivalent was dripped vis-a-vis diol.

After end of dropping addition, 1 hour it agitated with room temperature. furthermore 50 °C with 3 hours reacted.

Until after reaction termination, solid component concentration becomes 50 mass %, ethylacetate which the dehydration is done was added.

【0070】

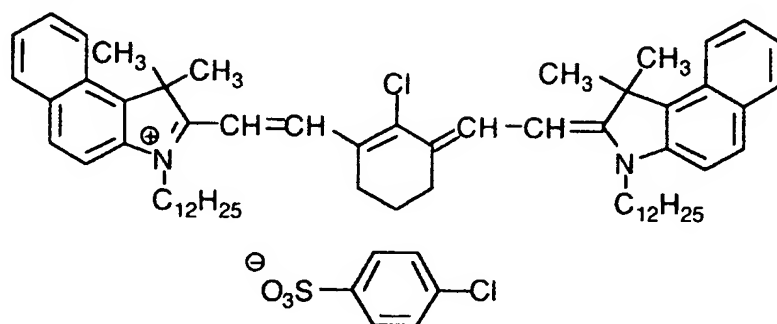
(Production of microcapsule)

50 mass % ethylacetate solution 6 g of adduct of diol and diisocyanate which include the azo bond which is synthesized, adduct of trimethylolpropane and m-xylylene diisocyanate (Takenate D-110 N and Mitsui Takeda chemical Ltd. make) 6 g, tetra methylol propane tetra acrylate 2.4 g and allyl methacrylate /butyl methacrylate copolymer (Copolymerization mole ratio =7/3) 2.4 g, below-mentioned photothermal conversion agent 1.5 g and boundary surfactant (Pionin A-41 -C, Takemoto Oil & Fat Co. Ltd. (DB 69-057-8794) make) melting 0.2 g in ethylacetate 16 g, it manufactured the oil phase.

【0071】

[Chemical Formula 10]

光熱変換剤



【0072】

ポリビニルアルコール(PVA-205、クラレ(株))

【0072】

Manufacturing 4 mass % aqueous solution 40 g of poly vinyl

製)の4質量%水溶液40gを調製して、水相として用いた。

油相および水相を混合し、ホモジナイザーを用いて、12000rpmで10分間乳化した。

得られた乳化物を、テトラエチレンペンタミンの1.5質量%水溶液25gに添加し、室温で30分間攪拌し、さらに40℃で3時間攪拌した。

得られたマイクロカプセル分散液を、固形分濃度が20質量%になるまで蒸留水で希釈した。

マイクロカプセルの平均粒径は、 $0.37\mu\text{m}$ であった。

【0073】

(親水性支持体の作製)

99.5質量%以上のアルミニウムと、FeO.30質量%、SiO₂.10質量%、TiO₂.02質量%、CuO.013質量%を含むJIS-A-1050に従うアルミニウム合金の溶湯に清浄化処理を施し、アルミニウム板を鑄造した。

清浄化処理では、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理を行った。

鑄造法はDC法で行った。

凝固した板厚500mmの鑄塊を、表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化しないように、550℃で10時間均質化処理を行った。

次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板とした。

圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さRaを $0.2\mu\text{m}$ に制御した。

その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【0074】

次に平版印刷版用支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため10質量%アルミン酸ナトリウム水溶液を用いて50℃で30秒間脱脂処理を行い、30質量%硫酸水溶液を用いて50℃で30秒間中和およびスマット除去処理を行った。

alcohol (PVA - 205, Kuraray Co. Ltd. (DB 69-053-6750) make), it used as aqueous phase .

It mixed oil phase and aqueous phase . 10 min it emulsified with 12000 rpm making use of homogenizer .

It added emulsion which it acquires. to 1.5 mass % aqueous solution 25 g of tetraethylene pentamine . 30 minute agitated with room temperature , furthermore 40 * with 3 hours agitated.

Until microcapsule dispersion which it acquires. solid component concentration becomes 20 mass % it diluted with distilled water .

average particle diameter of microcapsule was $0.37\mu\text{m}$.

[0073]

(Production of hydrophilicity support)

99.5 aluminum and Fe 0.30mass % . Si 0.10 of mass % or greater . 10 mass % , Ti 0.02 cleaning was administered to melt of aluminum alloy which you follow JIS - A-1050 which includes 0.013 mass % , Cu 0.013mass % , aluminum plate casting was done.

With cleaning , degassing it did in order to remove hydrogen or other unnecessary gas in the melt . did ceramic tube filtering .

It did casting method with DC method.

ingot of board thickness 500mm which coagulation is done, 10 mm planing was done from surface . in order intermetallic compound roughening not to do, 550 * with 10 hours homogenization were done.

Next, 400 * with hot rolling it did, 500 & 60 second intermediate annealing after doing. it did cold rolling in continuous annealing furnace . made aluminum rolling sheet of plate pressure 0.30 mm .

central line average surface roughness ra after cold rolling was controlled in $0.2\mu\text{m}$ by controlling roughness of draw roll .

After that, flatness was applied on tension leveler in order to improve.

[0074]

surface treatment in order to make support for planographic printing plate next was done.

First, in order to remove rolling oil of aluminum plate surface , 50 * with 30 second degreasing treatment were done making use of 10 mass % sodium aluminate solution , 50 * with 30 second neutralization and smut removal treatment were done making use of 30 mass % sulfuric acid water

およびスマット除去処理を行った。

次いで支持体と画像形成層との密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。

1質量%の硝酸と0.5質量%の硝酸アルミニウムを含有する水溶液を45°Cに保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。

その後、10質量%アルミン酸ナトリウム水溶液を用いて50°Cで30秒間エッチング処理を行い、30質量%硫酸水溶液を用いて50°Cで30秒間中和およびスマット除去処理を行った。

さらに、耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を設けた。

電解質として20質量%硫酸水溶液を用いて35°Cでアルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより14A/dm²の直流で電解処理を行い、2.5g/m²の陽極酸化皮膜を形成した。

そして、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。

処理は1.5質量%3号ケイ酸ナトリウム水溶液を用い、70°Cでアルミウェブの接触時間が15秒となるように通搬し、さらに水洗した。

Siの付着量は10mg/m²であった。

作製したアルミニウム支持体のRa(中心線表面粗さ)は0.25μmであった。

【0075】

(画像形成層の形成)

親水性支持体の上に、下記組成の塗布液をバーコーターで塗布し、70°Cのオーブンで90秒間乾燥して、画像形成層を形成した。

画像形成層の乾燥塗布量は、1.0g/m²であった。

このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0076】

solution.

Next, adhesion of support and image-forming layer is made satisfactory, at same time in order to give water retention to nonimage part, surface of support surface roughening is done, it treated so-called, graining.

While 45 * maintaining nitric acid of 1 mass %, and aqueous solution which contains aluminum nitrate of 0.5 mass % letting flow aluminum web in aqueous solution, it did electrolysis graining by fact that it gives anode side amount of electricity 240 C/dm²; SP>2</SP> with the police box waveform of current density 20A/dm²; SP>2</SP>, duty ratio 1:1 with indirect electricity supply cell.

After that, 50 * with 30 second etching treatment were done making use of 10 mass % sodium aluminate solution, 50 * with 30 second neutralization and smut removal treatment were done making use of 30 mass % sulfuric acid water solution.

Furthermore, abrasion resistance, chemical resistance, water retention in order to improve, with anodizing oxide film was provided in support.

As electrolyte while 35 * with * designating aluminum web as in electrolyte making use of 20 mass % sulfuric acid water solution, it did electrolytic treatment with direct current of 14 A/dm²; SP>2</SP> with indirect electricity supply cell, formed anodizing film of 2.5 g/m²; SP>2</SP>.

In order to guarantee hydrophilicity and, as printing plate nonimage part, it treated silicate.

It treated, in order 70 * with for contact time of aluminum web to become 15 second making use of 1.5 mass % 3 number aqueous sodium silicate solution, * furthermore water wash it did.

amount of deposition of Si was 10 mg / m².

Ra (center line surface roughness) of aluminum support which it produces was 0.25μm.

[0075]

(Formation of image-forming layer)

On hydrophilicity support, application it did coating solution of below-mentioned composition with bar coater, 70 * 90 second dried with oven, formed image-forming layer.

amount of dry coating of image-forming layer was 1.0 g/m²; SP>2</SP>.

this way, planographic printing original was produced.

[0076]

 画像形成層塗布液組成

水	7 5 g
調製したマイクロカプセル分散液	2 5 g

【0077】

(製版、印刷、評価)

得られた平版印刷原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザーを搭載したイメージセッター(Trendsetter 3244VFS、Creo社製)にて、版面エネルギー300mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した後、現像処理することなく、印刷機(SOR-M、ハイデルベルグ社製)のシリンダーに取り付け、湿し水を供給した後、インクを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。

湿し水は、市販の湿し水剤(IF-102、富士写真フイルム(株)製)の4質量%水溶液を使用し、インクは、市販の油性黒インク(バリウス墨、大日本インキ化学工業(株)製)を使用した。

その結果、問題なく機上現像を行うことができ、耐刷枚数は、45000枚であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

平版印刷原版の代表的な構成を示す断面模式図である。

【符号の説明】

1

親水性支持体

2

画像形成層

21

マイクロカプセル

21c

コア

【0077】

(photoengraving, printing and evaluation)

planographic printing original which it acquires, with image setter (Trendsetter 3244 Vfs, Creo supplied) which installs the water cooled 40 W infrared light semiconductor laser, after exposing with condition of printing plate surface energy 300mJ/cm², resolution 2400dpi, was installed in cylinder of printing press (SOR-M and Heidelberg supplied) without development doing, after supplying wetting water, ink was supplied, furthermore it supplied paper and printed.

wetting water used 4 mass % aqueous solution of commercial wetting water agent (IF-102, Fuji Photo Film Co. Ltd. (DB 69-053-6693) make), ink used commercial oily black ink (barium black, Dainippon Ink & Chemicals Inc. (DB 69-057-4512) make).

As a result, it was possible to do on board development, without the problem resistance issue number of layers was 45000.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is a cross section schematic diagram which shows representative constitution of planographic printing original.

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

hydrophilicity support

2

image-forming layer

21

microcapsule

21c

core

JP2004090438A

2004-03-25

21s

シェル

22

親水性バインダー

23

光熱変換剤

Drawings

【図 1】

21s

shell

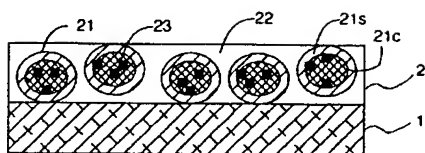
22

hydrophilic binder

23

photothermal conversion agent

[Figure 1]



THIS PAGE BLANK (USPTO)